



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

**Efecto de las interacciones débiles en sistemas extendidos y
aplicación de inteligencia artificial en sistemas bimetálicos**

Tesis que presenta

Q. Joana Avelar Robledo

para obtener el grado de

Doctora en Ciencias (Química)

Directora de Tesis:

Dra. Rubicelia Vargas Fosada

Jurado:

Dr. Marcelo Enrique Galván Espinosa

Dr. Robin Preenja Sagar

Dra. Alejandra M. Navarrete López

Dra. Myrna Hernández Matus

Dr. Luis Antonio Pérez López

Ciudad de México, Noviembre 2019



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA


No. 00164

Matrícula: 2141801267

Efecto de interacciones débiles en sistemas extendidos y aplicación de inteligencia artificial en sistemas bimetálicos.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 22 del mes de noviembre del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA
- DRA. MYRNA HERNANDEZ MATUS
- DRA. ALEJANDRA MONTSERRAT NAVARRETE LOPEZ
- DR. LUIS ANTONIO PEREZ LOPEZ
- DR. ROBIN PREENJA SAGAR



Joana

JOANA AVELAR ROBLEDO
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:


DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: JOANA AVELAR ROBLEDO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

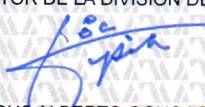
REVISÓ



MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

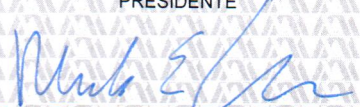
Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



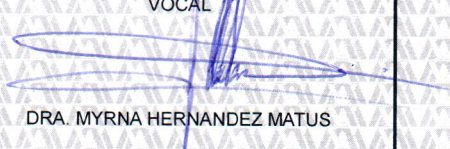
DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE



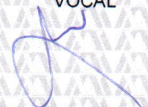
DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA

VOCAL



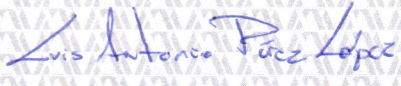
DRA. MYRNA HERNANDEZ MATUS

VOCAL




DRA. ALEJANDRA MONTSERRAT NAVARRETE LOPEZ

VOCAL



DR. LUIS ANTONIO PEREZ LOPEZ

SECRETARIO



DR. ROBIN PREENJA SAGAR

Agradecimientos

Primeramente me gustaría agradecer a la Dra. Rubicelia Vargas por su asesoría, sabiduría y comentarios compartidos para llevar a cabo este proyecto de investigación.

Gracias al Dr. Jorge Garza por las discusiones y contribuciones que aportó y que fueron de gran importancia en la realización de este trabajo.

Agradezco al Dr. Albert Bruix por los conocimientos, ayuda y apoyo brindado durante las estancias de investigación realizadas bajo su dirección.

A CONACYT por el apoyo económico otorgado para realizar mis estudios de doctorado.

A el Laboratorio de Supercómputo y Visualización en paralelo Yoltla de la UAM-Iztapalapa por todas las facilidades brindadas.

Agradezco a los profesores y compañeros del área de Fisicoquímica Teórica UAM-I por su apoyo, conocimientos y pláticas que hicieron ameno, y hasta divertido, este proceso de investigación.

Gracias a los revisores de la tesis por sus comentarios y aportaciones para que este trabajo llegará a buen fin.

Finalmente, pero no menos importante, agradezco a mi familia por su apoyo incondicional y comprensión en todo lo que ha conllevado realizar el doctorado, gracias de todo corazón.



Dedicatoria

A mi familia



El presente trabajo de investigación se desarrollo en el área de Fisicoquímica Teórica en el departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, bajo la asesoría de la Dra. Rubicelia Vargas Fosada. Dentro de los resultados generados en este proyecto de investigación, se obtuvieron las siguientes **publicaciones**:

1. **Joana Avelar**, Albert Bruix, Jorge Garza and Rubicelia Vargas. *van der Waals exchange-correlation functionals over bulk and surface properties of transition metals*. J. Phys.: Condens. Matter. (2019) 31:315501. Anexo en el Apéndice [C](#).
2. Luz Palomino-Asencio, Alfredo Ramírez-Torres, **Joana Avelar**, Jorge Garza, Erwin García-Hernández. *Functionalized graphene pieces to trap the insecticide imidacloprid: a theoretical analysis*. J Mol Model. (2019) 25:117. Anexo en el Apéndice [D](#).

Asimismo, los resultados fueron presentados en los siguientes **congresos**:

- 2018 XVII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica
Plática “Predicción de estructuras de nanopartículas bimetalicas mediante el método E_{TOP} y *machine learning*”
Monterrey, Nuevo León, México.
- 2016 International Symposium On Material Design and the 11th USPEX Workshop
Póster “Performance of vdW-DF exchange-correlation functionals on some properties of noble metals”
Varenna, Italia.
- 2016 XV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica
Póster “Desempeño de funcionales de intercambio y correlación vdW-DF en algunas propiedades de metales nobles”
Mérida, Yucatán, México.
- 2015 XIV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica
Póster “Adsorción de polietilenglicol-1(PEG) sobre Au(111)”
Jalisco, Guadalajara, México.



Resumen

Se estudió el efecto de las interacciones tipo vdW en la descripción de las propiedades del bulto y la superficie de los metales Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt y Au con los funcionales de xc PBE, BEEF-vdW, optPBE-vdW, optB88-vdW, C09_x-vdW y vdW-DF2. Los cálculos se llevaron a cabo en el contexto de la TFD con los paquetes computacionales GPAW y ASE, se usaron ondas planas como conjunto de funciones de base, en tanto, la descripción de los cores atómicos fue hecha con el método PAW. Los resultados mostraron que el funcional C09_x-vdW es el que reproduce mejor los valores experimentales de las propiedades estudiadas, mientras que el funcional vdW-DF2 es el que peor las describe.

Así mismo, se estudió la adsorción de etilenglicol en una superficie de Au(111) con diferentes grados de cobertura y los funcionales C09_x-vdW y BEEF-vdW. Para cada uno de estos sistemas se identificaron las interacciones de las moléculas con la superficie, mediante la teoría de átomos en moléculas y el índice de interacciones no covalentes. De la misma manera que el etilenglicol en Au(111), se analizó la adsorción de imidacloprid sobre una superficie de grafeno. Se encontró que las interacciones que gobiernan en el sistema etilenglicol/Au(111) fueron de tipo vdW, mientras que en el caso de imidacloprid y grafeno, la interacción es mediante enlaces de hidrógeno.

Finalmente, se planteó una estrategia para determinar estructuras de nanopartículas bimetálicas mediante el método E_{TOP} y técnicas de apredizaje automatizado. Se obtuvo una muestra representativa de 6250 estructuras de las nanopartículas de PdAu con 140, 338 y 664 átomos. La optimización de estructuras se hizo con el potencial EMT implementado en ASE. Además, para cada tamaño de nanopartícula se probaron diferentes concentraciones de Au, con el fin de evaluar transferibilidad de parámetros de la energía topológica de nanopartículas pequeñas a más grandes. Por otra parte, del análisis NCI de la superficie de Au(111) y de

una cara con el índice de Miller (111) de la nanopartícula de Pd₇₀Au₇₀, se encontró que las interacciones de vdW tienen mayor presencia en la nanopartícula que en la superficie. Por lo que es importante considerar en el estudio teórico de estos sistemas, funcionales de intercambio y correlación que contengan correcciones de dispersión.

Abstract

The effect of van der Waals (vdW) interactions on describing bulk and surface properties of metals Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, and Au was studied. Calculations were carried out with PBE, BEEF-vdW, optPBE-vdW, optB88-vdW, C09_x-vdW, and vdW-DF2 exchange-correlation functionals. The interaction between valence and frozen core electrons was accounted by using the projector augmented wave (PAW) method, and plane-waves as basis set. Results showed that C09_x-vdW had the best agreement with respect to experimental values of the properties analyzed, while vdW-DF2 was the worst to describe them.

Besides, the adsorption of ethylene glycol on Au(111) at different percent of coverage with exchange-correlation functionals C09_x-vdW and BEEF-vdW. The interactions between molecules and surface were identified through Atoms in Molecules Theory and Non-Covalent Interactions method for each system. We found that vdW interactions play an important role on the description of ethylene glycol adsorption on Au(111). For the coverages tested here, we discovered that hydrogen bonds keep the molecules joined among them, while vdW forces are predominant interactions between molecules and metallic surface. Similarly to this system, we analyzed the adsorption of Imidacloprid on graphene. The results indicate that hydrogen bonds are predominant interaction in the interphase.

Finally, we suggested a strategy to determine structures of PdAu nanoparticles applying E_{TOP} method and machine learning methods. We obtained a representative sample of 6250 structures of nanoparticles with 140, 338 and 664 atoms. The optimization of these structures were made with EMT potential in ASE. Besides, we tested different compositions of Au for each nanoparticle size. This proof was made to evaluate the transferability of topologic energy parameters from small to bigger sizes. On other hand, we made an NCI analysis of the Au(111) surface and a nanoparticle face with index Miller (111). This study exhibited

a higher presence of vdW interactions in nanoparticle than Au(111) surface. Consequently, in theoretical calculations of nanoparticles will be very important to consider exchange-correlation functionals that account for dispersion corrections.

Lista de acrónimos

- STM: Microscopía de barrido por efecto túnel
- TFD: Teoría de Funcionales de la Densidad
- xc: intercambio y correlación
- vdW: van der Waals
- HK: Hohenberg y Kohn
- KS: Kohn y Sham
- LDA: Aproximación local a la densidad
- GGA: Aproximación del gradiente generalizado
- DCACP: Potenciales centrados en átomos corregidos por dispersión
- LAP: Potenciales atómicos locales
- PAW: Método del proyector de ondas planas aumentadas
- fcc: cúbica centrada en las caras
- hcp: hexagonal compacta
- a_0 : constantes de celda
- B_0 : Módulos de bulo
- E_{coh} : Energía cohesiva

-
- E_{surf} : Energía superficial
 - MAE: Error absoluto promedio
 - MAPE: Porcentaje de error absoluto promedio
 - MSPE: Porcentaje de error estándar promedio
 - AIM: Teoría de átomos en moléculas
 - NCI: Índice de interacciones no covalentes
 - PCE: Puntos crítico de enlace
 - HOMO: Orbital molecular mas alto en energia ocupado
 - LUMO: Orbital molecular mas bajo en energia desocupado
 - EG: Etilenglicol de fórmula molecular $HOCH_2CH_2OH$
 - PEG: Polietilenglicol
 - E_{ads} : Energía de adsorción
 - θ : cobertura de la superficie por un átomo o molécula
 - ML: Monocapa, unidad de medida del grado de cobertura de una superficie
 - IMI: Imidacloprid
 - Grap: Grafeno
 - np: Nanopartícula
 - SEP: Superficie de energía potencial
 - MC: Método Metropolis Monte Carlo
 - EMT: Teoría del medio efectivo
 - E_{TOP} : Energía topológica

-
- ε_{B12} : Parámetro de la E_{TOP} relacionado con los enlaces heteroatómicos
 - ε_{C16} : Parámetro de la E_{TOP} relacionado con los átomos de la especie A en las esquinas
 - ε_{C17} : Parámetro de la E_{TOP} relacionado con los átomos de la especie A en las orillas
 - ε_{C19} : Parámetro de la E_{TOP} relacionado con los átomos de la especie A en las terrazas
 - B12: Número de enlaces heteroatómicos con vecinos cercanos
 - C16: Número de átomos de la especie A en las esquinas
 - C17: Número de átomos de la especie A en las orillas
 - C19: Número de átomos de la especie A en las terrazas



Índice general

Resumen	IX
Abstract	XI
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	3
1.1.1. Objetivo general	3
1.1.2. Objetivos particulares y metas	3
2. Marco teórico	5
2.1. Teoría de Funcionales de la Densidad	5
2.1.1. Método de Kohn-Sham	6
2.1.2. Funcionales de intercambio y correlación	8
2.1.3. Funcionales de intercambio y correlación que incluyen fuerzas dispersivas	9
2.1.4. Sistemas periódicos	15
2.2. Pseudopotenciales	16
2.3. Método del proyector de ondas planas aumentadas (PAW)	18
2.4. Modelos de superficies	20
3. Funcionales de intercambio y correlación tipo vdW para metales de transición importantes en catálisis	25
3.1. Introducción	25
3.2. Metodología	27
3.3. Resultados	31

3.3.1. Parámetros de celda, a_0	31
3.3.2. Módulos de bulto, B_0	31
3.3.3. Energías cohesivas, E_{coh}	33
3.3.4. Energías superficiales, E_{surf}	35
3.3.5. Densidad electrónica	37
4. Estudio teórico de adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies usando la TFD	41
4.1. Introducción	41
4.2. Teoría de Átomos en Moléculas	42
4.3. Índice de Interacciones No Covalentes	43
4.4. Adsorción en superficies	44
4.4.1. Etilenglicol sobre Au(111)	44
4.4.2. Metodología	45
4.4.3. Resultados	47
4.4.4. Imidacloprid y grafeno	56
4.4.5. Metodología	57
4.4.6. Resultados	57
5. Aprendizaje automatizado en la determinación de estructuras de nanopartículas bimetálicas	61
5.1. Introducción	61
5.1.1. Energía topológica, E_{TOP}	64
5.1.2. Teoría del medio efectivo	65
5.1.3. Aprendizaje automatizado	66
5.1.4. Nanopartículas de PdAu	67
5.2. Metodología	68
5.3. Resultados	71
5.3.1. Transferibilidad de parámetros de la E_{TOP}	71
5.3.2. Reducción del número de estructuras en la obtención de parámetros de la E_{TOP}	77

5.3.3. Análisis de interacciones no covalentes	80
6. Conclusiones generales y perspectivas	83
Apéndices	98
A. Conceptos fundamentales para el estudio de materia en estado sólido	99
A.1. Simetría traslacional	99
A.1.1. Definiciones	99
A.1.2. Redes en tres dimensiones	100
A.1.3. Índices de Miller	101
A.1.4. Teorema de Bloch	102
A.1.5. Malla recíproca	103
B. Nanopartículas bimetálicas	105
B.1. Energía de mezcla por átomo	105
B.2. Gráficas de los descriptores B12, C16, C17 y C19	107
C. Artículo: van der Waals exchange-correlation functionals over bulk and surface properties of transition metals	111
D. Artículo: Functionalized graphene pieces to trap the insecticide imidacloprid: a theoretical analysis	123

Capítulo 1

Introducción

El estudio de superficies y su química es de gran interés desde el punto de vista tecnológico, debido a su uso en catálisis, interfaces, corrosión, recubrimiento, energía, medicina, biosensores, óptica, fabricación de semiconductores, electrónica, etcétera [1]. Entender la geometría y estructura electrónica de las superficies, particularmente de adsorbatos en superficies, permite establecer relaciones de estas con propiedades electrónicas y aplicaciones.

Experimentalmente se cuenta con técnicas como: difracción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y microscopía de barrido por efecto túnel (STM) [2,3] que ayudan a determinar y visualizar la estructura de cristales, superficies metálicas, óxidos de metales, nanopartículas, moléculas adsorbidas en superficies, entre otras [4]. Estos métodos permiten entender la química de superficies mejor, no obstante, la invención de la STM permitió visualizar la mecánica cuántica como nunca antes. El indetenible desarrollo de dispositivos semiconductores más pequeños, rápidos, baratos y mejor que cualquiera existente, así como el desarrollo de dispositivos para almacenar y transformar energía motivaron el estudio de las superficies a nivel atómico.

Hoy en día es común tratar de determinar la estructura de las superficies usando métodos *ab initio*, en los cuales se varían modelos estructurales y las posiciones de los átomos para encontrar la configuración con la energía más baja, esta es la base de los cálculos de las propiedades electrónicas y químicas. Una aproximación de estos cálculos es la Teoría de los Funcionales de la Densidad (TFD), cuya premisa principal consiste en obtener la energía por medio de cálculos autoconsistentes basados en la densidad electrónica del sistema [5].

La descripción de las propiedades de superficies con adsorbatos representa un reto mayor que las superficies por sí mismas, pues además de identificar las interacciones existentes en la superficie y determinar su estructura, también se tendrán interacciones de las moléculas con la superficie y entre las mismas moléculas, además de procesos de fisorción y quimisorción, resultado de la interacción de las moléculas con la superficie [6].

Al respecto, la TFD ha permitido identificar el tipo de interacciones y reactividad existentes en este tipo de sistemas. Por ejemplo, ahora se sabe que las posiciones atómicas del bulto difieren de las de la superficie, debido a la relajación de los átomos. Cálculos de estructura electrónica permitieron identificar que los defectos de la superficie suelen ser sitios reactivos, con los cuales los adsorbatos interactúan [7, 8]. Además, se mostró que la adsorción de moléculas conlleva una reconstrucción superficial y que las interacciones que gobiernan los sistemas adsorbato/superficie, no siempre son interacciones fuertes. Estudios recientes muestran que las interacciones de van der Waals (vdW) juegan un papel importante en la estabilización de las moléculas sobre la superficie [9–16].

Debido a la importancia de la química de superficies, en este trabajo se plantea el estudio de la adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies usando la TFD, así como la determinación de estructuras de nanopartículas bimetálicas utilizadas en catálisis heterogénea. En el primer capítulo se hace una revisión de conceptos comunes en todos los estudios aquí presentados, tales como la teoría de funcionales de la densidad, aproximaciones al funcional de la energía de intercambio y correlación, método PAW y modelos de superficies.

En el segundo capítulo se presenta un estudio de las propiedades mecánicas y de superficie de metales de transición importantes en catálisis heterogénea, cada propiedad es evaluada con cinco funcionales de intercambio y correlación, uno de ellos perteneciente a la aproximación GGA, mientras que los restantes, a funcionales tipo vdW-DF.

En el tercer capítulo se prueba el desempeño de los funcionales de intercambio y correlación C09_x-vdW y BEEF-vdW en dos casos de adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies: el primero consistió en la adsorción de etilenglicol sobre una superficie metálica de Au(111), se identificaron las interacciones existentes entre la superficie y la molécula con la teoría de átomos en moléculas y con el índice de interacciones no covalentes, además se calcularon energías de adsorción. El segundo ejemplo que se muestra es la adsorción de un insecticida

conocido como imidacloprid sobre grafeno, en donde se determinaron las interacciones entre la molécula y la superficie, y se contribuyó a la determinación de un nuevo modelo del grafeno funcionalizado para captar el insecticida.

En el cuarto capítulo se reportan los resultados de la implementación de métodos de aprendizaje automático en la determinación de estructuras de nanopartículas bimetálicas, en conjunto con el método basado en la topología de la energía (método E_{TOP}). Se propusieron estrategias para reducir el número de estructuras necesarias para obtener los parámetros de la energía topológica y se demuestra que es posible transferir los parámetros de nanopartículas bimetálicas pequeñas a otras más grandes con los mismos tipos de átomos. Aunque en cada capítulo se muestran sus correspondientes conclusiones, al final se presenta un capítulo con conclusiones generales y perspectivas.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de las interacciones débiles en la descripción de propiedades mecánicas y electrónicas de metales, de nanopartículas y del proceso de adsorción de moléculas orgánicas en superficies.

1.1.2. Objetivos particulares y metas

Para alcanzar cada uno de los objetivos particulares se plantean diferentes metas en cada uno.

1. Comparar el desempeño de los funcionales de intercambio y correlación PBE y de funcionales vdW-DF: BEEF-vdW, optPBE-vdW, optB88-vdW, C09_x-vdW y vdW-DF2 en la reproducción de propiedades mecánicas y de superficie de metales de transición importantes en catálisis heterogénea.
 - 1.1. Calcular los parámetros de celda, módulos de bulto, energías cohesivas y energías de superficie de los metales Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt y Au con los funcionales ya mencionados y comparar con resultados experimentales disponibles.

1.1. OBJETIVOS

2. Estudiar las interacciones no covalentes entre moléculas orgánicas y superficies.
 - 2.1. Determinar diferentes sitios y configuraciones de la adsorción de etilenglicol, HOCH₂CH₂OH, sobre Au(111).
 - 2.2. Probar diferentes grados de cobertura ($\theta=2/9$ ML y $3/9$ ML) de HOCH₂CH₂O en Au(111).
 - 2.3. Analizar la adsorción de imidacloprid sobre grafeno funcionalizado con dos grupos OH.
 - 2.4. Identificar el tipo de interacciones existentes entre las moléculas y las superficies usando la teoría de átomos en moléculas (AIM) y el índice de interacciones no covalentes (NCI).
3. Encontrar una metodología para determinar arreglos atómicos de nanopartículas bi-metálicas que puedan ser usados como catalizadores.
 - 3.1. Hacer la muestra de las nanopartículas de PdAu con 140, 338 y 664 átomos y diferentes composiciones de Au (10, 30, 50, 70 y 90 %).
 - 3.2. Evaluar la transferibilidad de parámetros de la expresión de la energía topológica, E_{TOP} , de nanopartículas pequeñas a otras de mayor tamaño.
 - 3.3. Optimizar el número de cálculos necesarios en la determinación de las estructuras más estables usando el método E_{TOP} .
 - 3.4. Identificar el tipo de interacciones entre átomos de una cara de una nanopartícula.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Teoría de Funcionales de la Densidad

Dentro de las diferentes aproximaciones usadas para describir la estructura electrónica de diversos sistemas químicos se encuentra la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD). El principio fundamental de esta teoría consiste en proponer que la energía total del sistema es un funcional de la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$. La TFD surge formalmente con la publicación de los dos teoremas de Hohenberg y Kohn en 1964. El primero de ellos establece que el potencial externo $v(\mathbf{r})$ está determinado, hasta una constante aditiva, por la densidad electrónica. Su demostración está basada en una reducción al absurdo y prueba que no pueden existir dos $v(\mathbf{r})$, diferentes entre sí, que generen la misma densidad electrónica [5]. Así mismo, permite escribir a la energía como un funcional de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ dada por la siguiente expresión:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \quad (2.1)$$

Donde $T[\rho]$, $V_{ee}[\rho]$ y $V_{ne}[\rho]$ corresponden a la energía cinética, a la de interacción electrón-electrón y a la de interacción núcleo-electrón, respectivamente. Reescribiendo la ecuación 2.1:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Si se define $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$, entonces tenemos que

$$E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

A $F_{HK}[\rho]$ se le conoce como el funcional universal de Hohenberg y Kohn. El segundo teorema está basado en el principio variacional. En este teorema se demuestra que para una densidad de prueba $\rho_{pr}(\mathbf{r})$ que satisface las ecuaciones 2.4 y 2.5

$$\int \rho_{pr}(\mathbf{r}) = N \quad (2.4)$$

$$\rho_{pr}(\mathbf{r}) \geq 0 \quad (2.5)$$

se cumple (2.6), donde E_0 es la energía del estado basal.

$$E_0[\rho_0] \leq E_v[\rho_{pr}] \quad (2.6)$$

Es importante resaltar que aunque el primer teorema de HK asegura la existencia de F_{HK} , no presenta forma alguna del mismo o de cómo construirlo. No es sino hasta 1965 que Kohn, en colaboración con Sham, propone una metodología para dar una forma al funcional universal.

2.1.1. Método de Kohn-Sham

La propuesta de Kohn y Sham (KS) consistió en modelar el funcional universal de Hohenberg y Kohn para partículas interactuantes a partir del modelo de partículas no interactuantes, donde la función de onda es representada como un determinante de Slater, en consecuencia la energía cinética T_s es conocida y está dada por la siguiente expresión

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_i \rangle \quad (2.7)$$

donde χ_i corresponde a los orbitales de espín. Además, en este contexto la densidad electróni-

ca se escribe como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_i(\mathbf{x}) \quad (2.8)$$

Ya que T_s no es igual a la energía cinética del sistema interactuante T , se propone

$$\Delta T = T - T_s \quad (2.9)$$

Dentro de la aproximación de KS, la interacción electrón-electrón del funcional de Hohenberg-Kohn es la suma de una interacción clásica y una no clásica; la interacción clásica corresponde a la interacción coulombica generada por la interacción entre densidades de carga:

$$V_{ee}^{clas} = J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (2.10)$$

De tal manera que el funcional universal de Hohenberg y Kohn toma la forma:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee} = \Delta T + T_s[\rho] + J[\rho] + V_{ee}^{noclas}[\rho] \quad (2.11)$$

Así el funcional de la energía de intercambio y correlación, $E_{xc}[\rho]$, se define como:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T + V_{ee}^{noclas} = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.12)$$

Por lo cual el funcional universal de Hohenberg y Kohn en el contexto de KS toma la forma:

$$F_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.13)$$

Y la energía total del sistema, E_{KS} , será

$$E_{KS} = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

La metodología para obtener la energía de KS, consiste en resolver la ecuación de valores propios usando los orbitales de KS, $\varphi_i(\mathbf{r})$

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[\rho]\right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Esta expresión se resuelve por medio de un proceso iterativo autoconsistente que permite obtener los ε_i y $\varphi_i(\mathbf{r})$ de Kohn-Sham, con estos últimos se puede describir el potencial v_{KS} , el cual se define como la suma del potencial externo (v), el potencial de Hartree (v_H) y el potencial de intercambio y correlación (v_{xc})

$$v_{KS}[\rho] = v[\rho] + v_H[\rho] + v_{xc}[\rho] \quad (2.16)$$

Por lo tanto, dentro del contexto de Kohn-Sham la TFD es exacta, sin embargo si se observa del lado derecho de la ecuación 2.14, se puede apreciar que todos los términos tienen una forma analítica conocida, excepto $E_{xc}[\rho]$. Para este último término se han desarrollado diferentes aproximaciones.

2.1.2. Funcionales de intercambio y correlación

John P. Perdew y Karla Schmidt [17] clasificaron las aproximaciones al $E_{xc}[\rho]$ de acuerdo con su precisión química en lo que ellos llamaron la escalera de Jacob. El primer escalón es la aproximación local a la densidad (LDA), en esta aproximación el funcional de intercambio y correlación sólo depende de la densidad, $\rho(\mathbf{r})$. El siguiente escalón corresponde a la aproximación del gradiente generalizado (GGA), donde E_{xc} no sólo es un funcional de la densidad, sino también del gradiente de la densidad. Continúa la aproximación al gradiente meta-generalizado (meta-GGA), que además usa el laplaciano de la densidad. Le siguen los funcionales que incluyen el intercambio exacto y, finalmente, los funcionales que consideran a los orbitales virtuales. En la Tabla 2.1 se hace un resumen de la clasificación de funcionales de xc realizada por Perdew, así como las variables de las que dependen y ejemplos de algunas aproximaciones de cada tipo de funcional.

Tabla 2.1: Clasificación de los funcionales de la densidad (Escalera de Jacob)

Nivel	Nombre	Variables	Ejemplos de funcionales
1	Densidad local	ρ	LDA, LSDA, X_α
2	GGA	$\rho, \nabla\rho$	BLYP, OLYP, PW91, PBE
3	Meta-GGA	$\rho, \nabla^2\rho$	BR, B95, VSXC, PKZB
4	Hyper-GGA	$\rho, \nabla^2\rho$ o intercambio de HF	B3LYP, B3PW91, O3LYP, PBE0
5	RPA generalizado	$\rho, \nabla^2\rho$ o intercambio de HF, orbitales virtuales	OEP2

2.1.3. Funcionales de intercambio y correlación que incluyen fuerzas dispersivas

Las fuerzas intermoleculares se refieren a las interacciones entre moléculas diferentes a las del enlace covalente, iónico o metálico, éstas se pueden clasificar como electrostáticas (multipolo permanente-multipolo permanente), de inducción (multipolo permanente-multipolo inducido) y dispersión (multipolo inducido-multipolo inducido) [18]. Generalmente las energías de estas interacciones son menores a 10 kJ/mol, o bien, uno o dos órdenes de magnitud más pequeñas que un enlace covalente ordinario y actúan en un intervalo de 0.3-0.5 nm. Se encuentran de manera inherente en cristales moleculares, moléculas adsorbidas sobre una superficie, en el ADN, en sistemas bioorgánicos, así como en materiales diseñados con aplicaciones tecnológicas importantes [1]. Las fuerzas de van der Waals (vdW) son consideradas esenciales para materiales en estado sólido donde la polarizabilidad y la correlación electrón-electrón no local son un ingrediente indispensable de estas fuerzas.

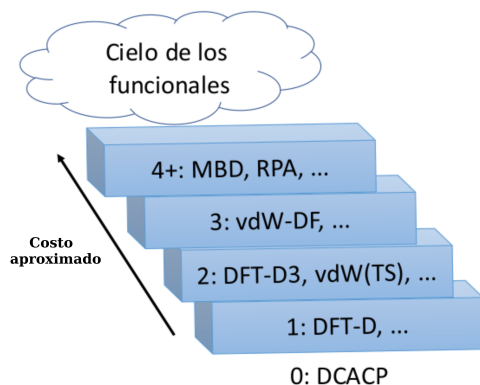


Figura 2.1: Escalera al cielo dispersivo para funcionales con interacciones de dispersión de London.

Desafortunadamente los funcionales estándar, clasificados en la Tabla 2.1, suelen describir la dispersión¹ incorrectamente debido a que las fluctuaciones instantáneas de la densidad no son consideradas, es decir, sólo consideran propiedades locales para calcular la energía de intercambio y correlación. En consecuencia se han desarrollado funcionales nuevos con diferentes correcciones para considerar la dispersión. Una de las aproximaciones consiste en

¹La dispersión puede ser vista como una interacción atractiva originada de la respuesta de electrones en una región a las fluctuaciones de la densidad de carga instantánea en otra [13].

2.1. TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

agregar a la energía TFD, E_{TFD} , un término dispersivo que describa las interacciones de largo alcance, E_{disp} . En analogía con la escalera de Jacob, existe una clasificación de funcionales que incluyen interacciones de dispersión de London llamada “La escalera al cielo dispersivo” [13]. En ella se clasifican los funcionales de acuerdo al tipo de corrección realizada. Así el escalón cero (ver Figura 2.1) se tiene a los funcionales que no describen correctamente el comportamiento asintótico para la región de largo alcance (ver Figura 2.2). En esta aproximación no se describen con precisión las curvas de enlace de dos moléculas separadas, por lo tanto las energías de enlace son subestimadas.

En los paquetes computacionales donde se hace uso de pseudopotenciales, la dispersión se puede modelar agregando una construcción especial de un proyector del pseudopotencial. Es posible mencionar ejemplos como los potenciales centrados en átomos corregidos por dispersión (DCACP) y los potenciales atómicos locales (LAP).

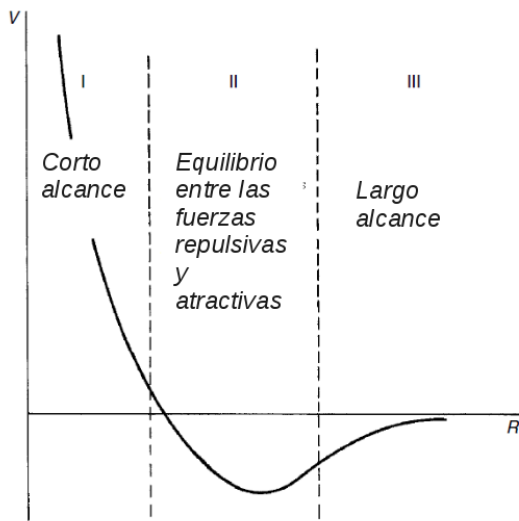


Figura 2.2: Regiones del potencial de interacción

En el escalón uno se colocan a los funcionales que se acercan a la descripción correcta del comportamiento asintótico del potencial, debido a que la energía total es corregida al agregarle una energía de dispersión empírica, E_{disp} , como se indica en la siguiente ecuación.

$$E_{TFD-disp} = E_{KS-TFD} + E_{disp} \quad (2.17)$$

Donde se considera que la energía de dispersión es una cantidad aditiva por pares (ecuación

2.18) con coeficientes C_6 empíricos, isotrópicos y constantes. Dentro de las ventajas de este método, también conocido como “DFT-D”, es posible mencionar la mejora en la exactitud para interacciones moleculares que va de un 15 a 20 % en energía. Una segunda ventaja es que este tipo de corrección puede ser acoplada en diferentes funcionales estándar y que esto no representa un costo computacional extra. Sin embargo, también existen algunas desventajas, por ejemplo, es necesario ajustar al menos dos parámetros para cada elemento en la tabla periódica, los posibles estados de hibridación y oxidación de un átomo en una molécula no son descritos, la conexión entre TFD y la cola de la energía vdW es empírica [16].

$$E_{disp} = - \sum_{A,B} C_6^{AB} / r_{AB}^6 \quad (2.18)$$

En el segundo escalón se encuentran los funcionales corregidos al agregar interacciones de vdW $C_6[\rho]/r^6$. A diferencia del primer escalón, aquí los coeficientes $C_6[\rho]$ y los radios vdW son obtenidos a partir de cálculos TFD y son dependientes del ambiente químico al tomar en cuenta el número de vecinos que tiene cada átomo. Dentro de esta clasificación se encuentran los métodos DFT-D3 de Grimme [15], la aproximación de Tkatchenko y Scheffler (vdW(TS)) [14] y el modelo de Becke-Johnson (BJ) [19–23]. De manera similar con el escalón uno, se puede conectar la corrección a diferentes funcionales de intercambio y correlación, el costo computacional no aumenta y las mejoras al describir las interacciones intermoleculares incrementan, pues el error para las energías es de 8 %. Una ventaja nueva es la consideración correcta de los diferentes estados de hibridación. A pesar de las mejoras conseguidas siguen existiendo algunos inconvenientes, ya que la conexión entre las energías vdW y TFD sigue siendo empírica [13, 16].

En el tercer escalón se ubican los funcionales con correcciones de largo alcance, también conocidos como funcionales de correlación no local, pues los efectos de correlación electrónica de largo alcance son agregados a los funcionales estándar, estos se describen más ampliamente aquí debido a que los funcionales usados en esta tesis se encuentran dentro de esta clasificación. El punto de partida en esta aproximación radica en obtener la energía de dispersión usando únicamente la densidad electrónica como entrada. Una de las metodologías más usadas para desarrollar funcionales dentro de esta aproximación es la propuesta por

Langreth, Lundqvist y colaboradores [11, 13]. En este método la energía de intercambio y correlación se describe como

$$E_{xc}^{vdW-DF} = E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl} \quad (2.19)$$

Donde E_x^{GGA} es la energía de intercambio de tipo GGA, E_c^{LDA} corresponde a la energía de correlación local LDA y E_c^{nl} es la energía de correlación no local. El funcional de intercambio GGA se escribe de la siguiente manera:

$$E_x^{GGA} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{unif}(\rho) F_x(s) \quad (2.20)$$

Con ϵ_x^{unif} dado por la ecuación 2.21, $F_x(s)$ corresponde al factor de ensanchamiento que depende del gradiente reducido de la densidad electrónica, s [24], expresado en la ecuación 2.22.

$$\epsilon_x^{unif} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (2.22)$$

Para $s = 0$ el factor de ensanchamiento deberá valer 1, ya que la energía de intercambio del gas uniforme se recupera. En la formulación original del diseño de funcionales vdW-DF, el término E_x^{GGA} en la ecuación 2.19 corresponde al funcional de intercambio revPBE, donde $F_x(s)$ es

$$F_x(s)^{revPBE} = 1 + \kappa - \kappa / (1 + \mu s^2 / \kappa) \quad (2.23)$$

En esta expresión tanto κ como μ son parámetros a ajustar de acuerdo al comportamiento deseado del gradiente reducido de la densidad electrónica. La función de ensanchamiento para PBE tiene la misma expresión con una ligera diferencia en el valor de κ , que es más grande para revPBE. En 2010, Klimeš et al. [11] proponen una mejora en la formulación original al optimizar un funcional de intercambio donde $F_x(s)$ tiene la misma expresión que PBE, pero con valores de κ y μ dentro del intervalo definido por PBE and revPBE. Esta

aproximación semiempírica permitió tener un funcional con 94.5268 % de PBE y el resto de revPBE con $\mu = 0.175519$ y $\kappa = 1.04804$. A este funcional resultante lo nombraron optPBE-vdW y es posible mencionar que se observó un desempeño mejor con respecto a revPBE para los conjuntos de prueba seleccionados. Es decir, a pesar de que los funcionales de intercambio PBE, revPBE y el caso intermedio comparten la misma forma de $F_x(s)$, las diferentes combinaciones de μ y κ generan un comportamiento local diferente para cada caso, como se aprecia en la Figura 2.3. Nótese que el factor de ensanchamiento de optPBE-vdW se encuentra entre el de revPBE y PBE.

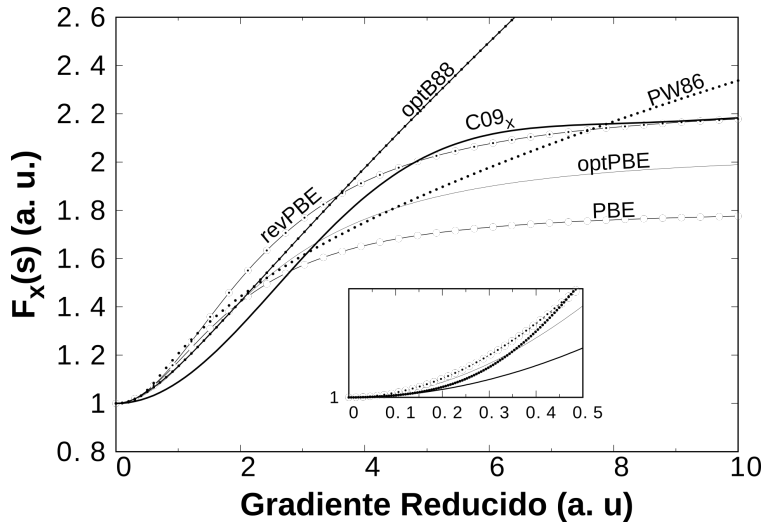


Figura 2.3: Factor de ensanchamiento para los funcionales de intercambio PBE, revPBE, optPBE, PW86, optB88, and $C09_x$.

En cambio en la aproximación de expansión de gradientes para el funcional de intercambio PW86, $F_x(s)$ es una función numérica no empírica ajustada para obtener una forma analítica como [25, 26]:

$$F_x(s)^{PW86} = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15} \quad (2.24)$$

Este factor de ensanchamiento (mostrado en la Figura 2.3) también difiere de los otros presentados en este trabajo, principalmente en el límite $s \rightarrow \infty$. En el contexto vdW-DF, este funcional fue usado como punto de partida para ajustar otra versión PW86 llamada PW86R [27].

Otro funcional popular usado en vdW-DF es optB88 [11], mejor conocido como optB88-

vdW. Este funcional es una versión mejorada de B88 [28], cuyo factor de ensachamiento se escribe como

$$F_x(s)^{B88} = 1 + \mu s^2 / (1 + \beta s \operatorname{arcsinh}(cs)) \quad (2.25)$$

En optB88 la relación μ/β fue modificada para incrementar el enlace y μ fue cambiada a 0.22 en lugar de 0.2743 de B88.

Para el funcional de intercambio C09_x el factor de ensanchamiento esta dado por:

$$F_x(s) = 1 + \mu s^2 e^{-\alpha s^2} + \kappa \left(1 - e^{-\alpha s^2/2}\right) \quad (2.26)$$

con $\mu = 0.0617$, $\alpha = 0.0483$ y $\kappa = 1.245$; estas constantes se obtuvieron de un ajuste que recupera el comportamiento de $F_x(s)$ para valores de s pequeños y grandes. En el límite $s \rightarrow 0$ este funcional presenta el comportamiento $F_x(s) = 1 + \kappa(1 + \alpha/2)s^2$, el cual es muy similar al que presenta PBE y sus derivadas. Sin embargo, F_x para C09_x decae más rápidamente a 1 para valores de gradiente reducido pequeños que otros funcionales de intercambio analizados aquí. Este comportamiento es evidente en el recuadro de la Figura 2.3. De hecho, para s con valores dentro del intervalo de 0 a 5, el factor de ensanchamiento de C09_x presenta el cambio más significativo entre todos los funcionales de intercambio aquí analizados.

El funcional de intercambio-correlación basado en la estimación del error Bayesiano² (BEEF) también pertenece al grupo vdW, pero con una aproximación diferente. Para este funcional, el $F_x(s)$ es obtenido al expandirlo en una base de M_x polinomios de Legendre [29, 30]. La correlación local es una combinación de correlaciones del funcional PBE, LDA (puramente local de Perdew-Wang) y vdW-DF2. Este funcional semiempírico fue ajustado con el uso de métodos estadísticos Bayesianos y un gran número de conjuntos de pruebas relacionados con moléculas, superficies y materiales en estado sólido. El objetivo principal de este funcional es describir con exactitud propiedades químicas y físicas en las cuales las

²La aproximación está basada en ideas de la estadística Bayesiana, en la cual se asigna una distribución de probabilidad para los parámetros del modelo, estos últimos son ajustados comparándolos con un conjunto de datos experimentales. El conjunto de datos generado puede ser usado para estimar las barras de error en las predicciones del modelo [29].

interacciones de vdW tuvieran relevancia y estimar el error asociado de la aproximación resultante al funcional de intercambio-correlación. En resumen el funcional de xc BEEF-vdW se compone de E_x^{GGA} expandidos en polinomios de Legendre, así como de funcionales de correlación local, semi-local y no local (ecuación 2.27). Para este funcional, ninguna de las restricciones impuestas en los funcionales GGA es usada. Por ejemplo, la energía de intercambio del gas uniforme no es recuperada y la frontera de Lieb-Oxford no necesariamente se cumple [31, 32].

$$E_{xc}^{BEEF-vdW} = \sum_{m=0}^{M_x-1} a_m E_m^{GGA-x} + \beta_c E_c^{LDA} + (1 - \beta_c) E_c^{PBE} + E_c^{nl} \quad (2.27)$$

En el último escalón es posible encontrar a los funcionales que calculan la energía de dispersión para muchos cuerpos MBD (por sus siglas en inglés *Many-body dispersion*). A diferencia de las aproximaciones anteriores, este método describe la dispersión más allá de la interacción entre pares. Algunas formulaciones plantean el uso de interacciones centradas en los átomos para incluir interacciones de tres cuerpos, mientras que otras, usan orbitales de los electrones.

2.1.4. Sistemas periódicos

En sólidos, la periodicidad puede ser altamente aprovechada por medio del teorema de Bloch (ecuación 2.28), donde la función de onda se expresa como una función de Bloch periódica multiplicada por un factor de fase $u(\mathbf{r})$ complejo, cuyo vector de onda es considerado desde la primera zona de Brillouin del espacio recíproco (para más detalle de estos conceptos ver el Apéndice A).

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

Las integrales en la zona de Brillouin son aproximadas numéricamente con funciones de onda ubicadas en una malla discreta de vectores de onda, llamados puntos \mathbf{k} . En general, para aislantes y semiconductores son necesarios pocos puntos \mathbf{k} , mientras que para metales se requieren más, debido a la ocupación de cada estado.

Es necesario, además, representar las funciones de Bloch como una expansión en términos de un conjunto de funciones de base. Al respecto, se han desarrollado diferentes métodos, tales como: combinación lineal de orbitales atómicos, mejor conocido como aproximación de enlace fuerte, método celular, orbitales Muffin-tin, ondas planas, ondas planas aumentadas (APW) [33, 34], bases numéricas [35, 36] y mixtas, entre otras. Sin embargo, el conjunto de funciones de base conformado por ondas planas es el mayormente implementado en los códigos para estudiar materia en estado sólido. Para pasar del espacio real al recíproco se emplea una transformada de Fourier para cada estado de Bloch. Las ventajas de realizar este proceso radican en que las funciones son centradas en las posiciones atómicas, se refleja la periodicidad de un material ordenado, los elementos de la matriz son computarizados fácilmente, el conjunto de bases es ortonormal y su tamaño es controlado por un parámetro, conocido como energía de corte E_{cut} y el cual es equivalente al vector de onda G_{cut} [37].

2.2. Pseudopotenciales

El comportamiento de las funciones de onda que describen la interacción núcleo-electrón es fuertemente oscilatorio cerca del núcleo. Para describir correctamente este comportamiento, donde la interacción coulóbica es la que predomina en el potencial de Kohn-Sham ($v_{KS}[\rho]$ en la ecuación 2.16), se requiere de un gran número de ondas planas, lo que conlleva a un costo computacional alto. Dado que las funciones de onda de los electrones del core no cambian significativamente en diferentes ambientes químicos y que su contribución al potencial coulóbico es muy pequeña, a diferencia de las funciones de onda de los electrones de valencia, entonces se propone reemplazar el potencial real por un pseudopotencial o potencial suave que genere los mismos eigenvalores que el real.

Para construir un pseudopotencial, primero se resuelve la ecuación de valores propios de Kohn-Sham para obtener la función de onda verdadera R_{nl} del átomo. A partir de la función de onda verdadera se construye una pseudofunción que cumpla las siguientes condiciones. (a) La pseudofunción no deberá tener nodos, dado que es construida sólo para los electrones de valencia, se omite el número cuántico principal n . (b) Las pseudofunciones normalizadas son

2.2. PSEUDOPOTENCIALES

iguales a las funciones reales normalizadas después del radio de corte, r_c , como se muestra en la Figura 2.4. (c) Los eigenvalores de la pseudofunción deberán ser iguales a los eigenvalores reales. (d) La carga generada por la pseudofunción dentro de r_c deberá ser igual a aquella generada por la función verdadera dentro del mismo radio. Los pseudopotenciales que cumplen con la última condición son conocidos como pseudopotenciales con *conservación de la norma* [38]. Un buen pseudopotencial debería reproducir las propiedades de dispersión del potencial real, debe ser transferible, es decir, describe con exactitud el comportamiento de los electrones de valencia en diferentes ambientes químicos. En el caso de pseudopotenciales suaves es necesario tener un conjunto de bases pequeño.

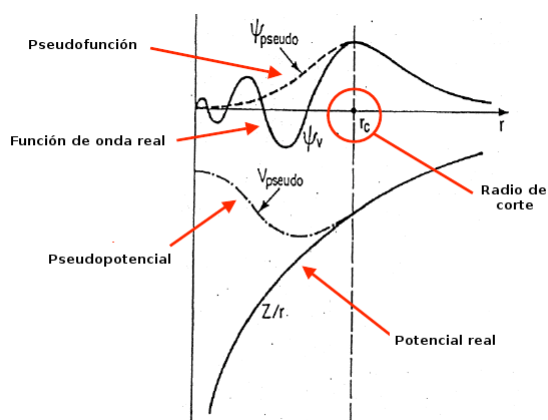


Figura 2.4: Forma de un pseudopotencial

Aunque los pseudopotenciales fueron una solución para describir el potencial del sistema periódico, estos presentaban algunos problemas. Por ejemplo, errores de transferibilidad, esto es, un pseudopotencial construido para un átomo aislado, no implica una descripción exacta del mismo átomo dentro una molécula. Los pseudopotenciales carecen de la información de las funciones de onda y densidad de carga cerca del núcleo, que es necesario para cálculos de parámetros hiperfinos. Además, no se puede predecir cuándo el método produce resultados confiables [39].

2.3. Método del proyector de ondas planas aumentadas (PAW)

En respuesta a las deficiencias que presentaba el método de pseudopotenciales, en 1994 P. E. Blöchl [40, 41] propone el método del proyector de ondas planas aumentadas, PAW por sus siglas en inglés de *Projector Augmented-Wave*. Método que conjunta parte de la metodología de los pseudopotenciales y de ondas planas aumentadas. Esta última consiste en dividir la función de onda en partes, una expansión de funciones de onda auxiliares dentro de una esfera centrada en el átomo y funciones de onda de traslape fuera de la esfera; las cuales se pueden expandir en ondas planas o cualquier otro conjunto de bases conveniente. Lo importante es que las funciones de onda auxiliares y las de traslape sean iguales y derivables en el radio de la esfera.

El método PAW consiste en una transformación lineal por medio de un operador $\hat{\tau}$ de funciones de onda verdaderas con su estructura nodal completa, correspondientes a las funciones de onda de Kohn-Sham, a funciones de onda auxiliares.

$$|\psi_n\rangle = \hat{\tau}|\tilde{\psi}_n\rangle \quad (2.29)$$

Donde n es el índice de banda. Dado que el operador $\hat{\tau}$ modificará las funciones de onda auxiliares dependiendo de la región atómica que describa, es posible escribirlo como la identidad más la suma de contribuciones atómicas $\hat{\tau}^a$, con a como el índice para los átomos.

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_a \hat{\tau}^a \quad (2.30)$$

Los términos locales $\hat{\tau}^a$ son definidos en términos de las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un átomo con simetría esférica, por lo cual, es necesario elegir una distancia de corte r_c para la esfera de aumento, de manera similar como se hace con los pseudopotenciales y el radio de corte. Para cada ψ_n^a se construye una función de onda auxiliar suave $\tilde{\psi}_n^a(\mathbf{r})$ con el mismo comportamiento que la función de onda verdadera para distancias mayores a la de corte, pues en esa región el operador de transformación no debería actuar sobre ninguna función. Además, se construye una función proyectora \tilde{p}_i^a para cada función de onda ver-

2.3. MÉTODO DEL PROYECTOR DE ONDAS PLANAS AUMENTADAS (PAW)

dadera que debe estar localizada dentro de la esfera de aumento y cumplir el principio de ortonormalidad dado por $\langle \tilde{p}_i^a | \phi_j^a \rangle = \delta_{ij}$.

Si las funciones de onda auxiliares forman un conjunto completo dentro de la esfera de aumento, es posible hacer una expansión de las funciones auxiliares como:

$$\tilde{\psi}_n^a(\mathbf{r}) = \sum_i \tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r}) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (2.31)$$

Similarmente y de acuerdo con la ecuación (2.29)

$$\psi_n^a(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^a(\mathbf{r}) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (2.32)$$

De esta manera $\hat{\tau}^a$ queda conformado por las funciones de onda de Kohn-Sham, de las correspondientes funciones de onda auxiliares suaves y las funciones proyectoras. Obsérvese que el operador de transformación lineal toma el valor de uno en el radio de corte, dado que la diferencia entre la función de onda verdadera y la función de onda auxiliar es cero, donde $\hat{\tau}$ es

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \quad (2.33)$$

Con las ecuaciones (2.31) y (2.32) es posible obtener la función de onda verdadera de KS como

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) + \sum_a (\psi_n^a(\mathbf{r} - \mathbf{R}^a) - \tilde{\psi}_n^a(\mathbf{r} - \mathbf{R}^a)) \quad (2.34)$$

Mientras que la densidad electrónica es igual a la densidad auxiliar, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, más la suma de la densidad verdadera del core, $\rho^a(\mathbf{r})$, y la densidad auxiliar del core, $\tilde{\rho}^a(\mathbf{r})$.

$$\rho(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \sum_a (\rho^a(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}^a(\mathbf{r})) \quad (2.35)$$

Y el hamiltoniano transformado se escribe como:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \nabla^2 + v_H[\tilde{\rho}] + v_{xc}[\tilde{\rho}] + \sum_a \sum_{i_1, i_2} |\tilde{p}_{i_1}^a\rangle \Delta H_{i_1, i_2}^a \langle \tilde{p}_{i_2}^a | \quad (2.36)$$

Donde el potencial de intercambio y correlación puede ser modelado por cualquiera de las aproximaciones clasificadas en la escalera al cielo de Jacob o en la escalera al cielo dispersivo de acuerdo a las características del sistema en estudio.

Entre las ventajas del método PAW es posible mencionar la buena transferibilidad de los potenciales PAW. Generalmente, las pseudofunciones de onda son más suaves que las generadas a partir de pseudopotenciales. Es posible reconstruir funciones de onda *all-electron* a partir de pseudofunciones.

2.4. Modelos de superficies

El estudio teórico de la adsorción sobre superficies por medio de cálculos de estructura electrónica implica diferentes consideraciones, tales como modelo del sólido, sitios de adsorción, modificación de la superficie, defectos superficiales, entre otros. Existen dos principales modelos: *slabs* y cúmulos, el primero es periódico, mientras que el segundo es finito. En el modelo de *slabs* se usa una supercelda modelada como una rebanada del material, la cual se obtiene mediante un corte al bulto con un índice de Miller (para más detalle de este concepto dirigirse al Apéndice A). Esta rebanada del bulto es infinita en dos dimensiones, pero finita en la dirección normal a la superficie (Figura 2.5a). Generalmente se deja un vacío por debajo y encima de las capas de átomos contenidos en la supercelda para evitar interacciones de cualquier tipo entre *slabs* [4].

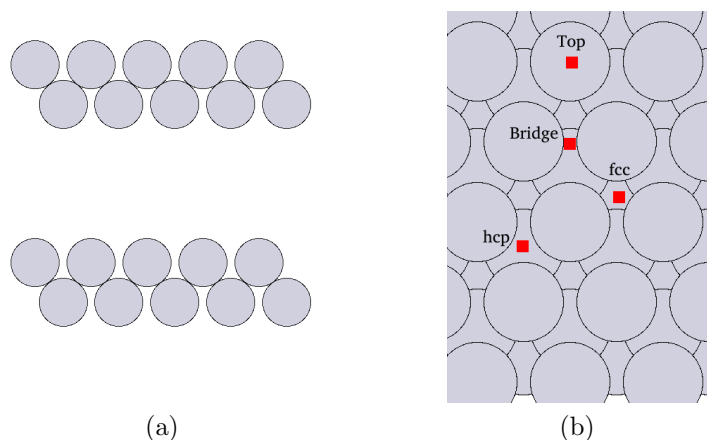


Figura 2.5: (a) Modelos de *slabs* o rebanadas y (b) sitios de adsorción.

En la adsorción de moléculas sobre superficies metálicas ya están bien definidos algunos sitios de adsorción (Figura 2.5b): el sitio en la parte superior o *top* coordinado a un átomo, el sitio puente o *bridge* con número de coordinación dos, el hueco fcc (del inglés *face centered cubic*) y el hueco hcp (*hexagonal closest packed*), estos dos últimos coordinados a tres átomos [4,42].

El otro modelo es el de cúmulo, el cual puede ser entendido como un agregado o aglomerado de un número contable de partículas, ya sean átomos o moléculas (de 2 a 10^n donde n puede ser hasta 6 ó 7) como se muestra en la Figura 2.6. Las partículas pueden ser idénticas dando lugar a cúmulos homoatómicos u homomoleculares, A_x , también pueden ser dos o más especies diferentes para formar cúmulos heteroatómicos o heteromoleculares, A_xB_y [43]. Los cúmulos pueden formarse con casi cualquier elemento de la tabla periódica y es posible clasificarlos de acuerdo con su composición y naturaleza de los enlaces de las especies, así se tienen cúmulos metálicos, semiconductores, iónicos, de gases raros y moleculares.

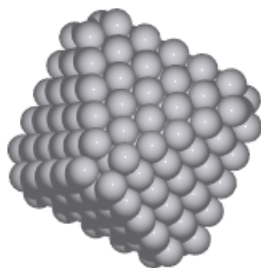


Figura 2.6: Representación de un cúmulo de Pt con geometría octaédrica trunca.

Para modelar un cúmulo metálico de manera simple, este se simula como una esfera de acuerdo con la aproximación del cúmulo esférico (SCA, *Spherical Cluster Approximation*). Esta simplificación no considera el hecho de que las esferas duras no rellenan todo el espacio en su totalidad, razón por la cual este modelo funciona mejor para cúmulos grandes [6, 43]. Un cúmulo metálico puede simular una superficie de bulto debido a que los átomos superficiales que lo componen tienen número de coordinación menor que los átomos interiores (bulto), por lo cual los rearrreglos de la superficie en un clúster pueden considerarse análogos a las reconstrucciones observadas en las superficies de bulto. Esta característica de simular los diferentes ordenamientos de átomos, hacen de las nanopartículas un sistema de estudio importante, ya que mientras en una superficie sólo es posible modelar un índice de Miller, en

las nanopartículas se tiene acceso a diferentes caras y a nuevos sitios con coordinación mayor que aquellos encontrados en una superficie de bulto como consecuencia del mismo rearrreglo.

Una de las grandes aplicaciones de las superficies consiste en adsorber moléculas en ellas con el fin de usarlas en dispositivos electrónicos, como biosensores o bien porque la superficie como tal, funciona como un catalizador de reacciones [1]. Se ha planteado que a nivel molecular, la interacción de las moléculas con la superficie comienza con la adsorción [6] que es la atracción existente entre la molécula y la superficie; puede ser física (fisorción) o química (quimisorción), de acuerdo con la longitud de la interacción entre la molécula y el sustrato. La fisorción se debe a interacciones de van der Waals entre el adsorbato y la superficie, lo cual genera polarización entre las dos partes. Mientras que la quimisorción implica la formación de enlaces, normalmente de enlaces covalentes, entre el adsorbato y la superficie. Esta última, tiende a ser una adsorción sobre sitios de gran coordinación, también conocidos como sitios de adsorción, ya discutidos en la sección 2.4. Además, las entalpías de adsorción química tienden a ser mayores que las de fisorción. En la Tabla 2.2 se resumen las características que distinguen los procesos de fisorción y quimisorción.

Tabla 2.2: Principales diferencias entre un proceso de fisorción y quimisorción [44].

Quimisorción	Fisorción
Intercambio de electrones	Polarización
Formación de enlaces químicos	Atracciones de van der Waals
Interacción fuerte	Interacción débil
≥ 1 eV (100 kJ/mol)	≤ 0.3 eV (30 kJ/mol)

Después de la adsorción de moléculas sobre la superficie, esta sufre un proceso de reconstrucción superficial debido a la relajación de los átomos superficiales; es decir, pequeños desplazamientos de las capas de la superficie respecto a la superficie normal, manteniendo periodicidad paralela a la superficie.

Hay algunos casos en los que la interacción del adsorbato con la superficie es mediante un proceso de fisorción, pero en el caso donde se presenta quimisorción, también puede presentar difusión superficial, esto es, las moléculas se mueven en el sustrato para comenzar una reacción química. Una vez que los reactivos se han encontrado, puede ocurrir la reacción química en la cual se forman nuevas especies, es decir los productos. Finalmente, en algunas

2.4. MODELOS DE SUPERFICIES

de estas reacciones se puede llegar a la ruptura de enlaces de los productos con el sustrato para volver al medio (desorción). El conjunto de pasos en los que se desarrolla la interacción del adsorbato con la superficie son la premisa fundamental de la catálisis heterogénea.

Capítulo 3

Funcionales de intercambio y correlación tipo vdW para metales de transición importantes en catálisis

3.1. Introducción

La TFD ha sido fundamental en la descripción propiedades electrónicas de la materia en estado sólido, en la ciencia de materiales y en la catálisis heterogénea [45]. Para aplicaciones en estas áreas es necesario llevar acabo estudios de referencia que evalúen el desempeño de las diferentes aproximaciones al funcional de intercambio y correlación [46] para metales de transición. Esos estudios han probado casi todos funcionales clasificados en la escalera de Perdew. Por ejemplo los funcionales LDA: PZ81 [47] y VWN5 [48]; en la aproximación GGA [12, 49–52] se han evaluado los funcionales PBE [24], RPBE [53], PBESol [54], PW91 [55] y SOGGA11 [56]. En cuanto a la clasificación Meta-GGA [50] se han probado TPSS [57], revTPSS [58] y M06-L [59]. La aproximación de funcionales híbridos [50], PBE0 [60], B3LYP [61] y HSE06 [62]. Los funcionales PW91 y PBE reproducen con mayor exactitud los parámetros de celda, energías cohesivas y módulos de bulto para un conjunto de 30 metales de transición de las series *3d*, *4d* y *5d* con respecto a los funcionales tipo LDA. Para estas mismas propiedades, el funcional TPSS es el más exacto entre los funcionales meta-GGA

3.1. INTRODUCCIÓN

con similar desempeño que PBE para distancias interatómicas y energías cohesivas, pero menor exactitud para los módulos de bulto. Los funcionales híbridos tienden a reproducir bien los módulos de bulto de metales de transición, pero fallan en la descripción de otras propiedades [50].

Ninguno de los funcionales de intercambio y correlación mencionados antes describen las propiedades energéticas de los metales sólidos con un error menor al 10 %, pues las energías cohesivas presentan errores que van del 10 al 30 %. Los métodos que dan una buena descripción de las interacciones de vdW son fundamentales para el entendimiento de materia dispersa que incluye sólidos en bulto y fenómenos superficiales, por ejemplo adsorción. Las fuerzas de vdW son consideradas esenciales para materiales en estado sólido, donde la polarizabilidad juega un papel importante y la correlación electrón-electrón no local es un ingrediente indispensable de estas fuerzas. Se ha reportado una contribución de las fuerzas de vdW a las energías cohesivas por arriba del 30 % para algunos metales [9, 12]. Es bien conocido que, dentro de la TFD, los funcionales de intercambio y correlación locales o semilocales describen inadecuadamente estos efectos, en consecuencia hay un campo activo en el desarrollo y evaluación de funcionales de intercambio y correlación que consideren, en su formulación, las contribuciones de la dispersión [13].

Como se explicó en el capítulo anterior, existen funcionales de xc que incorporan interacciones de vdW en su formulación, de acuerdo al tipo de corrección se clasificaron en la escalera al cielo dispersivo, ya explicada en el marco teórico, dentro de los cuales se encuentran los funcionales tipo vdW-DF que han sido descritos ampliamente en la Sección 2.1.3. Se consideró importante probar este tipo de funcionales para evaluar la importancia de incluir interacciones de vdW en los metales y así tener una mejor descripción de las propiedades de los metales. Por lo cual, en este capítulo se muestra la evaluación del desempeño de los funcionales de intercambio y correlación PBE [24, 63], BEEF-vdW [30], optPBE-vdW [11], optB88-vdW [11], C09_x-vdW [64] y vdW-DF2 [65] en la reproducción de parámetros de celda, módulos de bulto, energías cohesivas y superficiales para los metales con estructura cristalina *fcc*: Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt y Au.

3.2. Metodología

Se probaron los funcionales de xc PBE, BEEF-vdW, optPBE-vdW, optB88-vdW, C09_x-vdW y vdW-DF2 como están implementados en la librería Libxc. Los cálculos se llevaron a cabo usando el paquete computacional GPAW [35, 36] y ASE [66] en sus versiones 1.0 y 3.10 respectivamente. Los cores atómicos fueron descritos con el método PAW [40, 41], particularmente se usó el conjunto de potenciales PAW implementados en GPAW-setup-0.9.2. La energía de corte para el conjunto de funciones de base igual a ondas planas se fijó en 800 eV y el muestreo de la zona de Brillouin fue de $16 \times 16 \times 16$ puntos \mathbf{k} en el esquema de Monkhorst-Pack [67], de acuerdo con un estudio de convergencia de la energía en función de cada uno de estos parámetros. Para obtener las constantes de celda se realizó un ajuste de segundo orden con al menos diez cálculos alrededor del mínimo experimental.

Por otra parte, el módulo de bulto, B_0 , está relacionado con la variación de la presión, P , en función del volumen, V , como se indica en la siguiente ecuación:

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,V} \quad (3.1)$$

Existen diferentes ecuaciones de estado para calcular el módulo de bulto, los módulos de bulto que se reportan aquí fueron obtenidos a partir de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [68] (la ecuación 3.2).

$$E(\eta) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16}(\eta^2 - 1)^2(6 + B'_0(\eta^2 - 1) - 4\eta^2) \quad (3.2)$$

Donde η es igual a $(\frac{V}{V_0})^{1/3}$, V_0 es el volumen de referencia, V el volumen deformado, B_0 el módulo de bulto y B'_0 es la derivada del módulo de bulto con respecto a la presión P .

Mientras que las energías cohesivas se obtuvieron con la expresión 3.3, donde E_{atom} y E_{bulto} corresponden a la energía del átomo aislado y a la del bulto respectivamente.

$$E_{coh} = E_{atom} - \frac{E_{bulto}}{N} \quad (3.3)$$

Las energías de los átomos aislados se calcularon en una celda de $10 \times 11 \times 12$ (Å)³ en el

3.2. METODOLOGÍA

punto Γ del espacio recíproco, de forma similar como lo hacen en las referencias [12, 49, 50]. Estos cálculos se llevaron a cabo asegurando la ocupación correcta de los estados magnéticos y ocupaciones orbitales. Para la mayoría de los metales y funcionales fue posible obtener las energías sin *smearing*,¹ pero en el caso de Ni, Pt e Ir no se alcanzó convergencia en los cálculos autoconsistentes sin este procedimiento. Por lo cual, se aproximó la energía total de estos metales con el cálculo de energías para diferentes longitudes de *smearing* y se hizo una extrapolación. Ya que la energía total depende linealmente de la longitud de *smearing* de Fermi-Dirac, Δ , fue posible obtener la energía para $\Delta = 0$ (Figura 3.1).

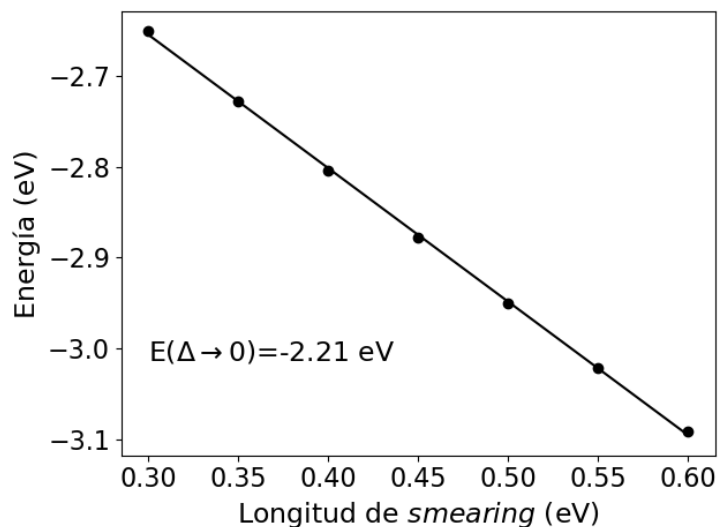


Figura 3.1: Energía como función del *smearing*, Δ , para Ni con el funcional xc PBE.

Por último, la energía superficial se define como la energía requerida para crear una superficie nueva, se determina empleando la expresión:

$$E_{ns} = \frac{E(n) - nE_{bulto}}{2A} \quad (3.4)$$

Donde E_{ns} , $E(n)$ y E_{bulto} corresponden a la energía superficial, del *slab* y del bulto respectivamente, n será el número de átomos en el bulto y A el área del *slab*. El factor $1/2$ cuenta por las dos superficies expuestas del *slab*. Existen diferentes métodos para calcular energías

¹El parámetro *smearing* se refiere a la fracción de ocupación que pueden tener los electrones entre todos los orbitales y permite que la ocupación de los electrones no se restrinja solamente a los orbitales de menor energía que por defecto tienen asignados [69]. Este procedimiento mejora la convergencia de los métodos de campo autoconsistentes (SCF) al permitir a los orbitales relajarse más rápidamente [70].

superficiales [71, 72], aquí se usó el método de Fiorentini-Methfessel [73] en el cual se asume que en el límite de n grande, la expresión 3.4 se puede describir como:

$$E_n \approx 2AE_{ns} + nE_{bulto} \quad (3.5)$$

Si hay una dependencia lineal entre la energía del *slab* y el grosor de ésta, entonces la pendiente corresponderá a E_{bulto} y la intersección con el eje de las ordenadas dividida entre $2A$, proporciona la energía superficial. Para obtener la energía superficial en este trabajo se utilizó un *slab* de $1 \times 1 \times N$ donde N es el número de capas (1 a 7 capas) a lo largo del eje z , $7 \times 7 \times 1$ puntos \mathbf{k} , así como una energía de corte igual a 800 eV.

Para cada funcional se calculó el porcentaje de error absoluto promedio (MAPE por las siglas en inglés de *Mean Absolute Percentage Error*) y el porcentaje de error estándar promedio (MSPE, *Mean Standard Percentage Error*) para comparar los errores de predicción con respecto a los experimentales que se han reportado previamente en la literatura.

En el código GPAW es posible representar el conjunto de funciones de base como ondas planas o mallas en el espacio real (diferencias finitas). Para comparar ambos métodos se calcularon las propiedades de bulto y superficie para Au con los funcionales PBE, BEEF-vdW, optPBE-vdW y C09_x-vdW usando las dos formas de representar el conjunto de funciones de base. Para los cálculos del bulto en el espacio real se usó un espaciamiento de malla de $h=0.15$ Å y $16 \times 16 \times 16$ puntos \mathbf{k} . Mientras que para las energías superficiales se usaron $7 \times 7 \times 1$ puntos \mathbf{k} y $h=0.15$ Å. Los resultados se reportan en la Tabla 3.1, estos muestran buena concordancia para todas las propiedades calculadas con cualquiera de los dos métodos, independientemente del funcional usado. El porcentaje de error mayor respecto al experimental para los parámetros de celda fue de apenas 0.5 %, el de las energías cohesivas 2.3 % y el de las energía superficial 1.3 %. Para el módulo de bulto se obtuvo un 8.6 % de error, el cual es subestimado con diferencias finitas en relación a ondas planas.

Durante el desarrollo de este trabajo se encontraron problemas para alcanzar la convergencia de los átomos aislados con el conjunto de base de ondas planas y el funcional optB88-vdW en el código GPAW. Esto se debe probablemente a la forma del factor de ensanchamiento del funcional optB88-vdW [11] y problemas de ruido numérico en sistemas con

3.2. METODOLOGÍA

baja densidad y gradientes de la densidad grandes, como ocurre en el vacío [74]. Con el fin de mostrar un estudio más completo y aunque la mayor parte de este trabajo se desarrolló usando el modo de ondas planas, para el caso del funcional optB88-vdW se calcularon las propiedades del bulto y de superficie con diferencias finitas. Pese a que no es la mejor solución, la buena correspondencia entre diferencias finitas y ondas planas para las propiedades mostradas en la Tabla 3.1, sugiere que es una estrategia válida para incluir el funcional optB88-vdW en el estudio.

Tabla 3.1: Parámetros de celda, a_0 ; módulo de bulto, B_0 ; energías cohesivas, E_{coh} ; y energías superficiales, E_{surf} , obtenidas con los métodos de ondas planas (pw) y diferencias finitas (df) para Au metálico.

Propiedad	Método	PBE	BEEF-vdW	optPBE-vdW	C09 _x -vdW
a_0 (Å)	pw	4.17	4.27	4.23	4.14
	df	4.18	4.26	4.25	4.15
	exp	4.07			
B_0 (GPa)	pw	140.4	100.4	128.4	164.2
	df	124.8	105.3	114.2	155.7
	exp	182.0			
E_{coh} (eV/atom)	pw	2.98	2.60	2.94	3.62
	df	3.00	2.62	2.99	3.71
	exp	3.83			
E_{surf} (J/m ²)	pw	0.73	0.76	0.83	1.16
	df	0.73	0.74	0.83	1.14
	exp	1.50			

Es importante mencionar que la comparación de las propiedades de los metales obtenidas mediante cálculos computacionales no es directa con los datos experimentales, pues las medidas experimentales suelen ser hechas en un baño térmico, mientras que los cálculos TFD realizados no consideran la temperatura. No obstante, existen diferentes aproximaciones que permiten hacer esta comparación, por ejemplo, incluir en los cálculos de TFD la energía de fonón de punto cero o la energía de fonón térmica. También se pueden incluir los efectos experimentales vibracionales en el punto cero (ZPVEs) en la misma forma que lo hizo Lejaeghere *et al.* [75]. Los valores experimentales de los parámetros de celda, módulos de bulto y energías cohesivas reportados aquí están corregidos de acuerdo con esta última aproximación.

3.3. Resultados

3.3.1. Parámetros de celda, a_0

En la Tabla 3.2 se muestran los parámetros de celda obtenidos para los diferentes metales, así como algunos valores experimentales y teóricos reportados en la literatura [49, 76]. De acuerdo con estos resultados, los valores calculados en este trabajo y aquellos reportados en la literatura son muy similares. Los parámetros de celda son sobrestimados por todos los funcionales aquí probados, sin embargo el funcional vdW-DF2 es el que peor los predice con un porcentaje de error igual a 5.8, seguido de BEEF-vdW (2.9%), optPBE-vdW (3.0%), optB88-vdW (2.5%) y PBE (1.4%), mientras que C09_x-vdW es el que mejor los predice con un MAPE de 0.9%. Llama la atención que los funcionales vdW-DF2, BEEF-vdW, optPBE-vdW y optB88-vdW no ofrecen mejoras sustanciales con respecto a PBE, aunque los primeros incluyen correcciones no locales en el funcional de intercambio. Ya en trabajos previos se ha reportado que los funcionales GGA e híbridos tienden a sobrestimar las constantes de celda [49, 50, 77], el mismo comportamiento se observó aquí con los funcionales vdW. En la Figura 3.2 se presenta en forma gráfica los valores de los parámetros de celda donde es posible ver que estas siguen la misma tendencia para todos los funcionales.

3.3.2. Módulos de bulto, B_0

Los módulos de bulto calculados se reportan en la Tabla 3.3, es importante mencionar que reproducir esta propiedad con precisión es una tarea difícil, sin embargo los resultados obtenidos en este trabajo siguen la misma tendencia que los datos experimentales (Figura 3.2). Para esta propiedad se encontró que los funcionales vdW-DF2, BEEF-vdW y optPBE-vdW, seguido de optB88-vdW son los que generan los módulos de bulto más alejados del valor experimental con los siguientes MAPEs: 40.2, 23.8, 20.3 y 10.8, respectivamente. Mientras que los módulos de bulto obtenidos con PBE tienen un MAPE igual a 10.8%, en tanto el error de predicción con C09_x-vdW es igual a 5.8%. Este último funcional es el de menor error y el que mejor reproduce los módulos de bulto para Cu, Rh, Pd, Ag e Ir, cuyos errores de predicción no son mayores al 5%.

3.3. RESULTADOS

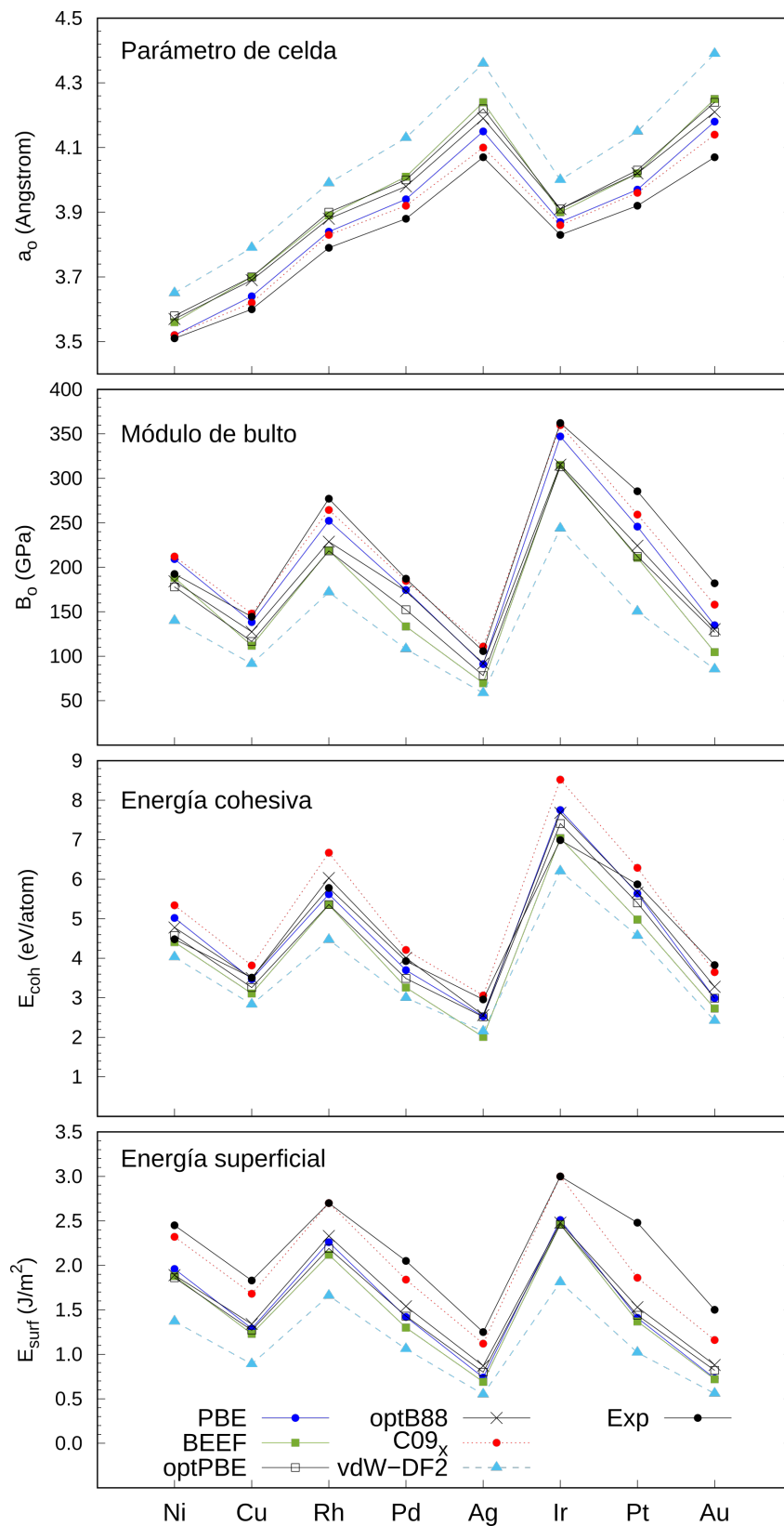


Figura 3.2: Comparación de propiedades calculadas con diferentes funcionales de intercambio y correlación.

3.3. RESULTADOS

Tabla 3.2: Parámetros de celda (\AA). Los valores en paréntesis son los reportados en las referencias indicadas con el superíndice en el funcional.

Metal	PBE ^a	vdW				vdW-DF2 ^c	Exp [75]
		BEEF	optPBE ^b	optB88 ^b	C09 _x ^c		
Ni	3.52 (3.52)	3.56	3.58 (3.53)	3.57 (3.51)	3.52	3.65	3.51
Cu	3.64 (3.63)	3.70	3.70 (3.65)	3.69 (3.63)	3.62 (3.58)	3.79 (3.74)	3.60
Rh	3.84 (3.84)	3.89	3.90 (3.84)	3.88 (3.83)	3.83	3.99	3.79
Pd	3.94 (3.96)	4.01	4.00 (3.96)	3.98 (3.94)	3.92 (3.88)	4.13 (4.09)	3.88
Ag	4.15 (4.16)	4.24	4.22 (4.16)	4.19 (4.13)	4.10 (4.05)	4.36 (4.31)	4.07
Ir	3.87 (3.88)	3.90	3.91 (3.89)	3.91 (3.89)	3.86	4.00	3.83
Pt	3.97 (3.98)	4.02	4.03 (3.99)	4.02 (3.98)	3.96	4.15	3.92
Au	4.18 (4.17)	4.25	4.24 (4.18)	4.21 (4.16)	4.14 (4.10)	4.39 (4.36)	4.07
MAPE	1.4	2.9	3.0	2.5	0.9	5.8	
MSPE	1.4	2.9	3.0	2.5	0.9	5.8	

^a Los valores en paréntesis se obtuvieron usando $7 \times 7 \times 7$ puntos \mathbf{k} en el esquema de Monkhorst-Pack y una energía de corte igual a 415 eV [49].

^b Los valores en paréntesis son los reportados por Park *et al.* [52]. Estos autores usaron $12 \times 12 \times 12$ puntos \mathbf{k} y una energía de corte igual a 700 eV.

^c Los valores en paréntesis son los reportados por Berland y Hyldgaard [76] con $16 \times 16 \times 16$ puntos \mathbf{k} y una energía de corte de 50 Ry.

La mayoría de funcionales tienden a subestimar los valores experimentales de B_0 para casi todos los metales, excepto los funcionales PBE y C09_x-vdW con Ni. Estas subestimaciones son opuestas a las que se reportan con funcionales híbridos. De la misma manera LDA sobrestima los módulos de bulto, mientras que los funcionales GGA tales como PBE y PBEsol lo subestiman [49], lo cual concuerda con nuestros resultados.

3.3.3. Energías cohesivas, E_{coh}

En esta sección se reportan en la Tabla 3.4 las energías cohesivas obtenidas como se indica en la metodología, así como los valores reportados en la literatura. En cuanto al desempeño en la predicción de las energías de cohesión se observó que el funcional optB88-vdW predice los valores más cercanos a los experimentales con un error del 6.9%, los funcionales PBE y optPBE-vdW tienen un error de predicción similar (aproximadamente 10%), mientras que BEEF-vdW (14.3%) y vdW-DF2 (21.7%) tienen los mayores errores porcentuales.

3.3. RESULTADOS

Tabla 3.3: Módulos de bulto (GPa) calculados y experimentales. Los valores en paréntesis son los reportados en las referencias indicadas con el superíndice en el funcional.

Metal	PBE ^a	vdW				vdW-DF2 ^c	Exp [75]
		BEEF	optPBE ^b	optB88 ^b	C09 _x ^c		
Ni	209.2 (193.9)	188.3	177.9 (186.4)	184.3 (196.4)	212.2	139.9	192.5
Cu	138.3 (146.9)	111.8	116.6 (128.5)	127.5 (137.1)	148.0 (176.0)	91.4 (105.0)	144.3
Rh	252.3 (256.4)	218.9	218.4 (245.4)	228.7 (255.8)	264.4	172.0	277.1
Pd	174.5 (169.4)	133.5	152.3 (157.2)	173.2 (168.8)	184.7 (209.0)	108.1 (123.0)	187.2
Ag	91.1 (83.3)	69.7	78.2 (85.9)	91.8 (95.6)	110.9 (124.0)	58.6 (64.0)	105.7
Ir	347.2 (347.3)	315.0	313.1 (329.3)	315.4 (336.9)	359.9	243.7	362.2
Pt	245.7 (250.9)	210.8	212.3 (232.9)	224.2 (242.6)	259.3	150.3	285.5
Au	134.8 (138.4)	104.6	127.0 (129.4)	130.4 (139.8)	158.0 (182.0)	85.3 (96.0)	182.0
MAPE	10.8	23.8	20.3	14.6	5.8	40.2	
MSPE	-8.6	-23.8	-20.3	-14.6	-1.4	-40.2	

^a Los valores en paréntesis se obtuvieron usando $7 \times 7 \times 7$ puntos \mathbf{k} en el esquema de Monkhorst-Pack y una energía de corte igual a 415 eV [49].

^b Los valores en paréntesis son los reportados por Park *et al.* [52]. Estos autores usaron $12 \times 12 \times 12$ puntos \mathbf{k} y una energía de corte igual a 700 eV.

^c Los valores en paréntesis son los reportados por Berland y Hyldgaard [76] con $16 \times 16 \times 16$ puntos \mathbf{k} y una energía de corte de 50 Ry.

Además, hay una tendencia a subestimar esta propiedad con casi todos los funcionales. De acuerdo con los valores de MSPE, el funcional vdW-DF2 (-21.7%) es el que más subestima las E_{coh} , seguido de BEEF-vdW (-14.1%), optPBE-vdW (-7.8%), PBE (-3.5%) y optB88-vdW (-1.1%). En tanto C09_x-vdW (9.7%) tiende a sobrestimar estas energías, especialmente para Rh, Ir y Pt. En la literatura se ha reportado que los funcionales LDA tienden a sobrestimar las energías cohesivas experimentales y que los funcionales híbridos las subestiman. Mientras que los funcionales de xc GGA las describen mejor que los funcionales LDA y algunas aproximaciones vdW. Por ejemplo, PBE predice energías cohesivas más cercanas a las experimentales que optPBE-vdW [49, 52]. Esto último se comprueba con nuestros resultados, pues PBE presentó ligeramente un mejor desempeño en la reproducción de las energías cohesivas con respecto a optPBE-vdW. Finalmente, es importante resaltar que las energías cohesivas reportadas para los funcionales BEEF-vdW, C09_x y vdW-DF2 no habían sido reportadas previamente, por lo cual este trabajo representa una aportación en este campo de estudio.

3.3. RESULTADOS

Tabla 3.4: Energías cohesivas calculadas y experimentales (eV/atom). En cursivas se presentan los valores obtenidos por regresión lineal.

Metal	PBE ^a	vdW				vdW-DF2	Exp [75]
		BEEF	optPBE ^b	optB88 ^b	C09 _x		
Ni	<i>5.02</i> (4.87)	<i>4.41</i>	<i>4.58</i> (4.69)	<i>4.78</i> (4.98)	<i>5.34</i>	<i>4.03</i>	4.48
Cu	<i>3.47</i> (3.48)	<i>3.11</i>	<i>3.26</i> (3.40)	<i>3.50</i> (3.57)	<i>3.82</i>	2.83	3.51
Rh	<i>5.62</i> (5.62)	<i>5.35</i>	<i>5.36</i> (6.06)	<i>6.03</i> (6.34)	<i>6.67</i>	4.47	5.78
Pd	<i>3.70</i> (3.71)	<i>3.26</i>	<i>3.49</i> (3.79)	<i>4.01</i> (4.04)	4.21	3.00	3.93
Ag	<i>2.53</i> (2.49)	<i>2.01</i>	<i>2.52</i> (2.63)	<i>2.56</i> (2.82)	3.06	2.15	2.96
Ir	<i>7.75</i> (7.32)	<i>7.04</i>	<i>7.41</i> (7.31)	<i>7.68</i> (7.60)	<i>8.52</i>	<i>6.20</i>	6.99
Pt	<i>5.64</i> (5.50)	<i>4.98</i>	<i>5.40</i> (5.60)	<i>5.66</i> (5.90)	<i>6.29</i>	<i>4.57</i>	5.87
Au	<i>2.99</i> (2.99)	<i>2.73</i>	<i>2.99</i> (3.18)	<i>3.28</i> (3.40)	3.65	2.42	3.83
MAPE	9.2	14.3	9.9	6.9	10.9	21.7	
MSPE	-3.5	-14.1	-7.8	-1.1	9.7	-21.7	

^a Los valores en paréntesis se obtuvieron usando $7 \times 7 \times 7$ puntos \mathbf{k} en el esquema de Monkhorst-Pack y una energía de corte igual a 415 eV [49].

^b Los valores en paréntesis son los reportados por Park *et al.* [52]. Estos autores usaron $12 \times 12 \times 12$ puntos \mathbf{k} y una energía de corte igual a 700 eV.

3.3.4. Energías superficiales, E_{surf}

Una descripción correcta de propiedades del bulto no asegura una buena descripción de las propiedades de superficie, por lo cual se han calculado las energías de superficie de todos los metales en estudio para el plano (111) que es reportado como uno de los más reactivos. Las energías superficiales calculadas con el método de Fiorentini-Methfessel, al igual que algunos valores reportados previamente por Janthon *et al.* [49] para los funcionales de xc VWN [48] y PBE se presentan en la Tabla 3.5. Se observa que todos los funcionales en prueba predicen energías superficiales que subestiman los valores experimentales de acuerdo con el MSPE, que es negativo para cada caso. La mayoría de los funcionales presentan un MAPE de alrededor del 30 %, excepto vdW-DF2 que tiene un error del 50 % y C09_x-vdW con un error del 10.2 %. El MAPE de este último funcional es ligeramente mayor que el encontrado para VWN (10.07 %), es decir el funcional LDA tiene un mejor desempeño que los funcionales GGA y vdW usados en este estudio, excepto por C09_x-vdW. Janthon *et al.* indican que los métodos LDA sobrestiman las interacciones de enlace y predicen energías superficiales

3.3. RESULTADOS

mayores porque el costo de romper enlaces es mayor; en tanto las aproximaciones GGA subestiman las interacciones de enlace, por lo tanto predicen energías superficiales pequeñas porque el costo de romper un enlace de este tipo es pequeño. La observación de Janthon y colaboradores es demostrada con los resultados mostrados en la Tabla 3.5, ya que los funcionales vdW están basados en GGAs, las observaciones para GGAs también se cumplen para los funcionales tipo vdW.

En la Figura 3.2 se muestran de manera gráfica las energías superficiales calculadas, y al igual que las otras propiedades, se observa que siguen la misma tendencia que los valores experimentales independientemente del funcional usado.

Tabla 3.5: Energías superficiales y calculadas (J/m^2). Los valores en paréntesis son los reportados en Ref. [49], al igual que toda la columna LDA.

Metal	VWN [49]	PBE	vdW				vdW-DF2	Exp [78]
			BEEF	optPBE	optB88	C09 _x		
Ni	2.48	1.96 (1.92)	1.88	1.86	1.89	2.32	1.37	2.45
Cu	1.74	1.29 (1.30)	1.23	1.27	1.34	1.68	0.89	1.83
Rh	2.57	2.26 (1.98)	2.12	2.19	2.33	2.70	1.66	2.70
Pd	1.79	1.42 (1.27)	1.30	1.43	1.54	1.84	1.06	2.05
Ag	1.16	0.74 (0.74)	0.69	0.80	0.87	1.12	0.55	1.25
Ir	2.83	2.51 (2.27)	2.46	2.46	2.48	3.00	1.81	3.00
Pt	1.95	1.41 (1.46)	1.37	1.44	1.53	1.86	1.02	2.48
Au	1.16	0.73 (0.73)	0.72	0.82	0.88	1.16	0.56	1.50
MAPE	10.1	31.0 (34.1)	34.1	30.7	27.0	10.2	50.0	
MSPE	-9.8	-31.0 (-34.4)	-34.1	-30.7	-27.0	-10.2	-50.0	

Para una mejor visualización de todas las propiedades aquí calculadas con cada funcional, se graficaron las propiedades de bulto y superficie en la Figura 3.2, así como los MAPEs y MSPEs en la Figura 3.3. En resumen, el funcional C09_x-vdW tiene el error más pequeño para a_0 y B_0 . En cuanto a la energía cohesiva, el funcional optB88-vdW es el que tiene mejor desempeño, mientras que para la energía de superficie el funcional C09_x-vdW presenta el menor error. En general los funcionales BEEF-vdW and vdW-DF2 son los que más deficientemente describen las propiedades estudiadas, lo cual es lógico si se considera que la parte

3.3. RESULTADOS

no local del funcional BEEF-vdW está basada en la de vdW-DF2.

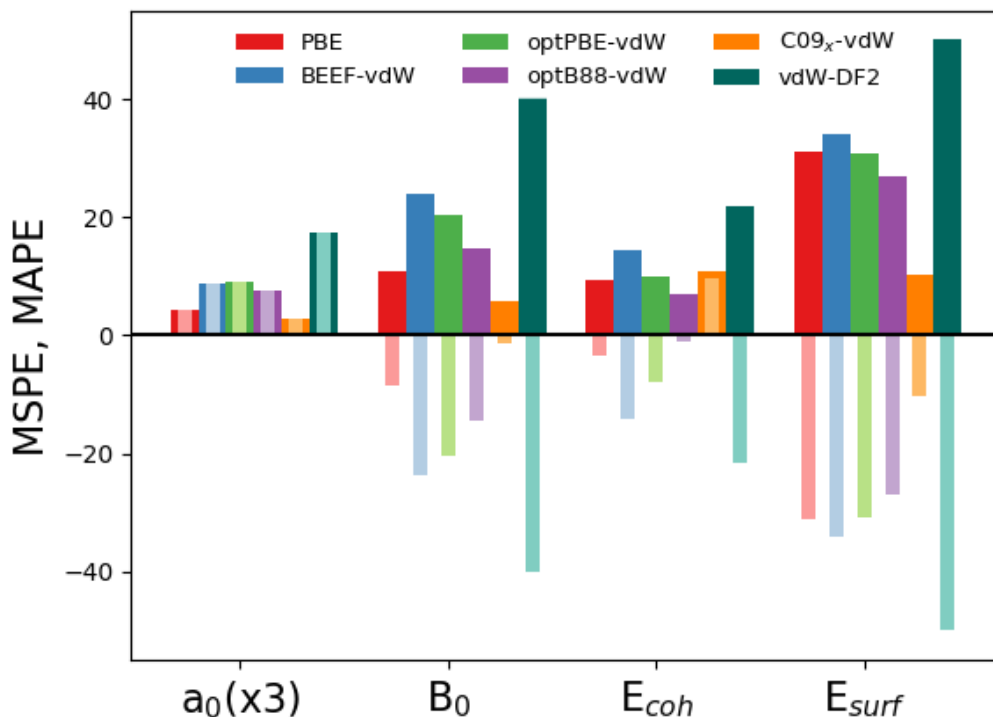


Figura 3.3: Representación esquemática del porcentaje de error absoluto promedio, MAPE (columnas anchas y tonos oscuros), y del porcentaje de error estándar promedio, MSPE (columnas angostas y colores claros), de las constantes de celda, a_0 ; módulos de bulto, B_0 ; energías cohesivas, E_{coh} ; y energías superficiales, E_{surf} . El MAPE y MSPE de a_0 fueron multiplicados por un factor de 3 para una mejor representación.

3.3.5. Densidad electrónica

Una propiedad interesante de analizar en nuestros sistemas de estudio es la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, ya que al ser una propiedad local permite evaluar las diferencias a causa de los diferentes funcionales de intercambio y correlación usados en este trabajo. Para lo cual, se calculó la densidad electrónica entre dos átomos de Au en el bulto, es decir en la región de enlace. En la Figura 3.4a se muestra la densidad electrónica para Au con el parámetro de celda optimizado para cada funcional. Para encontrar el mínimo en la densidad electrónica, ρ_0 , se hizo un ajuste de segundo grado con once puntos alrededor del mínimo. Las ρ_0 obtenidas

3.3. RESULTADOS

se graficaron en la Figura 3.5 en función del parámetro de celda. De este gráfico es claro que hay una dependencia lineal entre estas propiedades, es decir mientras más pequeño el parámetro de celda mayor la densidad electrónica y viceversa. Este mismo procedimiento fue aplicado en Ni (cuadrados vacíos en la Figura 3.5) y se encontró la misma tendencia que en Au.

Por otra parte, en la Figura 3.4b se muestran las densidades electrónicas de Au con el mismo parámetro de celda (el optimizado con PBE) con diferentes funcionales, como puede apreciarse, las diferencias en la densidad electrónica casi desaparecen. No obstante, persiste una ligera dependencia del funcional, relacionada con la forma del factor de ensanchamiento para cada funcional. Nótese que las diferencias en la densidad electrónica son un orden de magnitud más pequeñas que las de las constantes de celda optimizadas con diferente funcional. Por lo tanto, los funcionales de intercambio y correlación influyen en los parámetros celda, lo cual genera valores diferentes en la densidad electrónica en la región de enlace.

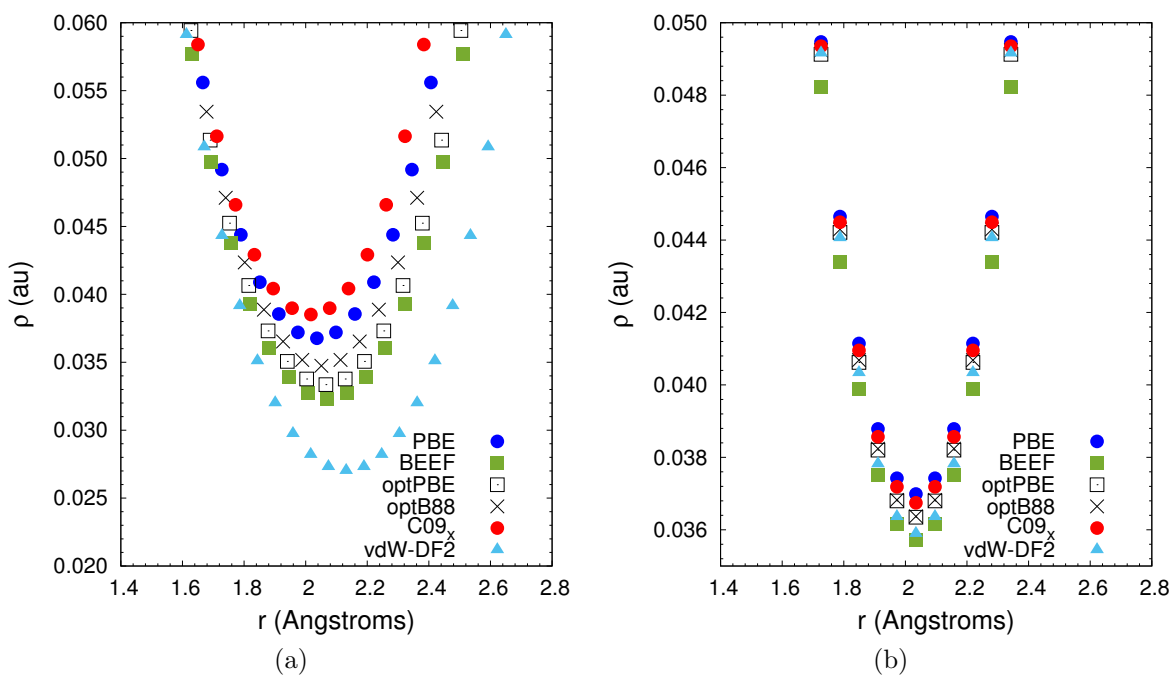


Figura 3.4: Densidad electrónica a largo del enlace en el bulto de Au (a) usando funcionales diferentes y sus parámetros de celda optimizados y (b) usando el mismo parámetro de celda y diferente funcional.

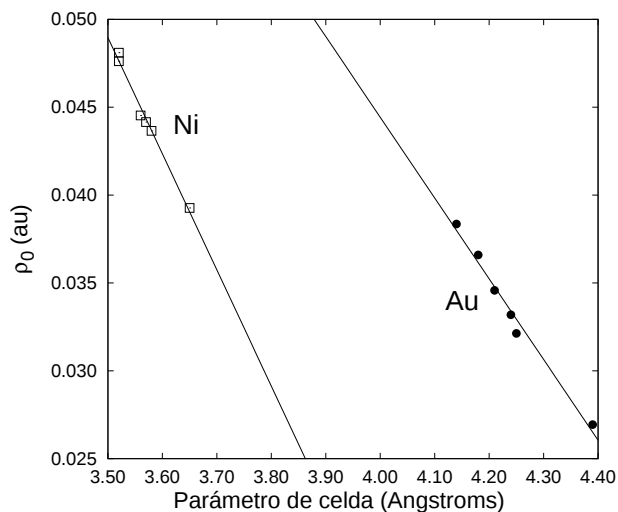


Figura 3.5: Densidad electrónica en el mínimo, ρ_0 , a lo largo del enlace en el bulto de Au (puntos negros) y bulto de Ni (puntos no rellenos) como función del parámetro de celda para los funcionales en estudio.

Los resultados obtenidos en este capítulo se resumen en la Figura 3.3, de la cual podemos concluir que tanto el funcional GGA (PBE) como los que incluyen interacciones tipo vdW sobrestiman las constantes de celda experimentales, mientras que para el módulo de bulto casi todos los funcionales tienden a subestimar el valor experimental, excepto por C09_x-vdW. Para estas dos propiedades se encontró que se reproducen mejor con el funcional C09_x-vdW, mientras que vdW-DF2 genera los valores más lejanos a los experimentales. En el caso de las energías cohesivas, los funcionales PBE, BEEF-vdW, optPBE-vdW, optB88-vdW y vdW-DF2 subestiman las energías cohesivas, aunque optB88-vdW en menor medida. En tanto C09_x-vdW sobrestima los valores experimentales de esta propiedad. En resumen y en promedio, optB88-vdW produce las energías cohesivas con el menor MAPE y vdW-DF2 es el funcional con el mayor MAPE y MSPE. Para las energías superficiales todos los funcionales probados subestiman la energía superficial, aunque C09_x-vdW lo hace en menor medida. Una vez más vdW-DF2 es el funcional con el peor desempeño en la predicción de energías superficiales de los metales en estudio.

Se compararon los métodos de ondas planas y diferencias finitas, ambos muestran resultados similares en la reproducción de parámetros de celda, energías cohesivas y energías superficiales, en los módulos de bulto se encontraron diferencias mayores. Así mismo, se pro-

puso una estrategia para estimar la energía de los átomos metálicos aislados sin *smearing*. La cual consiste en calcular la energía total en función de la longitud de *smearing* de Fermi, graficar y extrapolar para obtener la energía correspondiente a $\Delta=0$.

También se analizó la densidad electrónica en la región interatómica para los diferentes funcionales aquí probados, se observó que las diferencias encontradas se deben a los parámetros de celda estimados, como consecuencia de la superficie de energía potencial determinada por cada funcional de intercambio y correlación. De esta manera, el funcional C09_x-vdW predice las a_0 más cortas y las ρ_0 más grandes para todos los metales.

De igual manera se muestran las energías superficiales calculadas para todos los funcionales tipo vdW probados aquí, los cuales no habían sido reportados previamente en la literatura. Además, los resultados dan muestra de la importancia de considerar correcciones por dispersión para sistemas metálicos.

Hasta este punto se ha observado que el funcional C09_x-vdW da buenos resultados en la reproducción de las propiedades mecánicas y de superficie del bulto de metales de transición, pero no ha sido probado en la adsorción de moléculas sobre superficies. En la literatura suele usarse el funcional BEEF-vdW para describir estos sistemas, pues predice energías de adsorción cercanas al valor experimental [30], aunque aquí se mostró que no es el mejor en las propiedades del bulto y la superficie. En consecuencia, se propuso estudiar la adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies con el funcional C09_x-vdW y comparar los resultados con BEEF-vdW. En el siguiente capítulo se explican más ampliamente cada uno de los sistemas estudiados.

Capítulo 4

Estudio teórico de adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies usando la TFD

4.1. Introducción

En el capítulo anterior se analizó una serie de funcionales de intercambio y correlación para saber cuál reproduce mejor las propiedades mecánicas y de superficie de los metales. Como pudo apreciarse las, interacciones de vdW en metales no son despreciables, su efecto está presente de forma inherente en diversos sistemas, pero juegan un papel esencial en la estabilización de las moléculas o adsorbatos en la superficie. A la zona que está entre la superficie o sustrato y los adsorbatos se le conoce como interfase, en ella se combinan sinérgicamente las características de dos materiales distintos, mejorando en muchos casos sus propiedades. La exactitud de la descripción del enlace entre adsorbatos y la superficie es clave para entender y controlar el funcionamiento de estos sistemas, además de ser un prerrequisito para el diseño de dispositivos novedosos a nivel molecular [16].

Desde el punto de vista teórico, la caracterización del enlace en la interfase no es una tarea fácil debido a las diferentes contribuciones al enlace, que pueden ser un balance entre enlaces covalentes, fuerzas de vdW, enlaces de hidrógeno, transferencia de carga y repulsión

de Pauli [79]. Hoy en día existe una gran variedad de métodos que permiten determinar el tipo de interacciones en estos sistemas. Algunos de ellos son la teoría de átomos en moléculas (AIM) y el índice de interacciones no covalentes (NCI). En ambos métodos se utiliza la densidad electrónica y sus derivadas para describir las interacciones en la interfase, como se explica a continuación.

4.2. Teoría de Átomos en Moléculas

La teoría de átomos en moléculas propuesta por Bader *et al.* tiene como objetivo principal identificar, evaluar y caracterizar las interacciones atómicas presentes en sistemas moleculares y cristalinos por medio del gradiente, $\nabla\rho$, y del laplaciano, $\nabla^2\rho$, de la densidad electrónica [80,81]. Los máximos pronunciados de la densidad electrónica en las posiciones nucleares, debido a fuerzas atractoras en los mismos, da lugar la topología de la densidad electrónica. Por medio del gradiente de la densidad electrónica se puede dividir el espacio molecular o cristalino en regiones mononucleares identificadas como átomos en moléculas. Bader define al átomo como un atractor y su cuenca asociada [80,81]. Los átomos están separados por una superficie interatómica o superficie de flujo cero, en ella, ninguno de los vectores gradiente cruza en algún punto. Además de estos conceptos, se definen los puntos críticos como aquellos donde $\nabla\rho = 0$. Los puntos críticos identificados con el rango y la firma¹ (3,-1) corresponden a puntos críticos de enlace (PCE). A la línea de gradiente que va de un máximo a otro, se le conoce con trayectoria de enlace, lo cual indica la existencia de una interacción química. La clasificación de estas interacciones se hace de acuerdo al valor de ρ , así como de las propiedades y distribución espacial de $\nabla^2\rho$ en la capa de valencia y regiones internucleares. Para valores de $\nabla^2\rho < 0$ en el PCE se tienen enlaces covalentes, mientras que para interacciones iónicas, de van der Waals y enlaces de hidrógeno se tiene $\nabla^2\rho > 0$ [82,83]. Parthasarathi *et al.* [84] identificaron la correspondencia entre los valores de la densidad electrónica y el tipo de interacción como se muestra en la Tabla 4.1. En resumen, tanto los valores de ρ como

¹El rango, ω , es el número de curvaturas diferente de cero de la densidad electrónica en el punto crítico; y la firma, σ , está relacionada con la suma algebraica de los signos de las curvaturas. Cada una de las tres curvaturas contribuye con ± 1 de acuerdo con el signo positivo o negativo de la misma; estos parámetros se denotan como (ω, σ) [82].

el signo de $\nabla^2\rho$ en el punto crítico de enlace permiten la determinación de las interacciones presentes en los sistemas de estudio.

Tabla 4.1: Valores de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace ρ_{PCE} para diferentes tipos de interacción.

ρ_{PCE} (u.a.)	Tipo de interacción
0-0.02	vdW y límite de interacciones débiles
0.02-0.05	Enlace de H moderado
0.05-0.09	Enlace de H fuerte
0.09-0.12	Enlace de H muy fuerte
0.12-0.16	Límite de enlace covalente

4.3. Índice de Interacciones No Covalentes

El índice de interacciones no covalentes es una aproximación para visualizar las interacciones no covalentes, basándose en el análisis de la densidad electrónica y su gradiente reducido, $s(\mathbf{r})$ [85–87]. El gradiente reducido de la densidad describe la desviación de la densidad del sistema con respecto a una distribución electrónica homogénea, es adimensional y está dado por:

$$s = \frac{1}{2(3\pi)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (4.1)$$

A partir de un gráfico del gradiente reducido como función de la densidad electrónica se pueden identificar el tipo de interacciones de acuerdo con la región que ocupa en la gráfica: para s grandes y ρ pequeñas se tienen colas de densidades no interactuantes, mientras que para s pequeños y ρ grandes, el tipo de interacción es covalente, y los valores de s y ρ pequeños corresponderán a interacciones no covalentes. Para distinguir entre interacciones atractivas o repulsivas se analizan los valores propios de la matriz Hessiana de la densidad electrónica ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$). El signo de λ_2 permite identificar el tipo de interacción presente, si es negativo se tienen interacciones enlazantes, por ejemplo enlaces de hidrógeno, si es positivo se tienen interacciones no enlazantes, como repulsión estérica, mientras que las interacciones de vdW corresponden a $\lambda \lesssim 0$ [85].

En resumen, las interacciones no covalentes se caracterizan por valores pequeños de la densidad electrónica y del gradiente reducido de la densidad, se les puede identificar al crear isosuperficies de gradiente que encierran las regiones del espacio real correspondientes, estas isosuperficies son la base del método NCI. Finalmente, el método NCI fue desarrollado en un principio para sistemas en condiciones finitas, sin embargo varios grupos lo han extendido e implementado en algoritmos computacionales para sistemas en condiciones periódicas [86, 88, 89], en particular en nuestro grupo se ha desarrollado un código con este fin [90, 91].

Tanto AIM como NCI son útiles para identificar las interacciones que existen entre adsorbato y superficie. En este capítulo se presentan dos estudios de adsorción de moléculas sobre superficies, el primero consiste en la descripción de la adsorción de etilenglicol (EG) en Au(111), mientras que el segundo está relacionado con la adsorción de imidacloprid (IMI) sobre grafeno (Grap), ambos sistemas son analizados en condiciones periódicas. Para describir las interacciones presentes en estos sistemas se usó la teoría de átomos en moléculas y el índice de interacciones no covalentes. A continuación se describen cada uno de los sistemas de estudio.

4.4. Adsorción de adsorbatos orgánicos sobre superficies: etilenglicol sobre Au e imidacloprid sobre grafeno

4.4.1. Etilenglicol sobre Au(111)

El etilenglicol (EG) es una molécula orgánica de fórmula química $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Experimentalmente se ha reportado que al adsorberse polímeros de etilenglicol, también conocido como polietilenglicol (PEG) en Au(111) forma una monocapa que depende de la concentración del PEG y que a ciertos voltajes se desorbe [92]. Estudios recientes de microscopía de barrido por efecto túnel (STM) del PEG_{6000} sobre un electrodo de Au(111) en medio ácido [93] indican que el PEG se adsorbe con una orientación molecular paralela a la superficie de Au. En tanto un análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) muestra evi-

dencia del etilenglicol adsorbido en la superficie debido a la presencia de enlaces C-C y C-O. Por otra parte, un análisis de los estados electrónicos HOMO (orbital molecular más alto en energía ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo en energía desocupado) de PEG₃ sugiere que este polímero se enlaza al sustrato por medio de los átomos de oxígeno [94], no obstante el mecanismo de adsorción del EG en Au(111) sigue sin ser totalmente comprendido. Con el fin de explicar un mecanismo de adsorción de PEG en las superficies metálicas, se propone usar la TFD en el contexto de Kohn-Sham tomando como punto de partida la unidad fundamental de este polímero, es decir etilenglicol sobre una superficie de Au(111).

Desde el punto de vista teórico, en el contexto de la TFD, se han reportado estudios de la adsorción de EG en Pt (111), (100) o (211) [95–97], los cuales muestran que una vez adsorbido el EG sobre el metal comienza a descomponerse con la ruptura del enlace O-H [97]. En todos los casos es claro que al adsorberse el EG en Pt comienza un proceso de deshidrogenación, por lo cual resulta interesante evaluar si existe esta pérdida de H del EG al adsorberse en Au(111) y, si es así, identificar el átomo que lo libera.

4.4.2. Metodología

Los cálculos se llevaron a cabo usando la TFD en el código computacional GPAW versión 1.0 [35, 36] y la interfaz gráfica ASE [66]. Para describir los cores atómicos se usó el método del proyector de ondas planas aumentadas (PAW) [40, 41]. Se utilizaron los funcionales de xc C09_x-vdW [64], que describe bien las propiedades mecánicas de los metales como se mostró en el capítulo anterior, y BEEF-vdW, debido a que este último muestra un buen desempeño en la descripción de energías de adsorción [30]. Se usaron ondas planas como conjunto de funciones de base y una energía de corte de 450 eV. La zona de Brillouin fue descrita en una mallado de 4×4×1 puntos \mathbf{k} en el esquema de Monkhorst-Pack [67]. Mientras que la superficie fue modelada como un corte del bulto de Au, cuya constante de celda es 4.14 Å, con el índice de Miller (111). De esta forma se construyó un *slab* de 3×3×4 capas, este número de capas fue determinado mediante un estudio de convergencia de la energía superficial. En la optimización de la superficie con el adsorbato se fijaron las dos capas inferiores de la superficie, mientras que en las dos superiores, junto con el adsorbato, se permitió la relajación. Para estos sistemas se empleó un vacío de 20 Å a lo largo del eje z .

4.4. ADSORCIÓN EN SUPERFICIES

El cálculo de energía total de las moléculas aisladas se obtuvo utilizando una celda de $16 \times 16 \times 16$ (\AA)³ en el punto Γ . En los casos donde fue necesario, se consideró polarización de espín. Las energías de adsorción del etilenglicol y $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ fue calculada como:

$$E_{ads} = E_{Mol/Au} - E_{Au} - E_{Mol} \quad (4.2)$$

Donde $E_{Mol/Au}$, E_{Au} y E_{Mol} corresponden a las energías de la molécula adsorbida en la superficie, la superficie de Au(111) y de la molécula aislada, respectivamente.

También se evaluó la cobertura en la superficie, θ , la cual se define como la relación del número de moléculas adsorbidas en la superficie, n_{Mol} , y el número de átomos de Au en la superficie, $n_{atom-surf}$, (ecuación 4.3). Es una cantidad expresada en monocapas ML (por sus siglas en inglés *Monolayers*). De esta forma, una molécula adsorbida en la superficie $3 \times 3 \times 4$ corresponde a una cobertura $\theta=1/9$ ML.

$$\theta = \frac{n_{Mol}}{n_{atom-surf}} \quad (4.3)$$

La energía de adsorción para estos sistemas se calcula como la energía de las n moléculas adsorbidas en la superficie metálica, $E_{n-Mol/surf}$, menos n veces la energía de la molécula aislada y la de superficie, E_{surf} .

$$E_{ads} = E_{n-Mol/surf} - nE_{Mol} - E_{surf} \quad (4.4)$$

También se aplicaron los métodos AIM y NCI para identificar las interacciones de las moléculas con la superficie con el código *Graphics Processing Units for Atoms in Molecules* [90, 91]. Los colores de las isosuperficies del NCI permiten identificar el tipo de interacción, así las interacciones tipo vdW se muestran en color verde, las atractivas en color azul y las repulsivas en rojo.

4.4.3. Resultados

4.4.3.1. Adsorción de etilenglicol en Au(111)

Después de una búsqueda de las posibles configuraciones en las cuales el etilenglicol podría adsorberse en la superficie de Au(111), EG/Au(111), se encontró que el EG se adsorbe por medio de los oxígenos sobre sitios *top* de la superficie de Au, tanto para el funcional C09_x-vdW como para BEEF-vdW (ver Figura 4.1) y no de forma totalmente paralela a la superficie. El EG se adsorbe sobre Au(111) con un ángulo de inclinación igual a 43.4° para C09_x-vdW y 48.7° para BEEF-vdW, mientras que las distancias del oxígeno que interactúa más cercanamente con Au son 2.67 y 3.04 Å, respectivamente para cada funcional. De acuerdo con las energías de adsorción reportadas en la Tabla 4.2 se observa que, a diferencia del estudio de metales en el capítulo anterior, el funcional de xc C09_x-vdW y BEEF-vdW predicen resultados similares.

Tabla 4.2: Energías (E_{ads}), ángulos de adsorción (α_{ads}) y distancia O-Au de etilenglicol sobre Au(111).

Propiedad	E_{ads} (eV)	α_{ads} (grados)	d_{O-Au} (Å)
C09 _x -vdW	-0.64	43.4	2.67
BEEF-vdW	-0.61	48.7	3.04

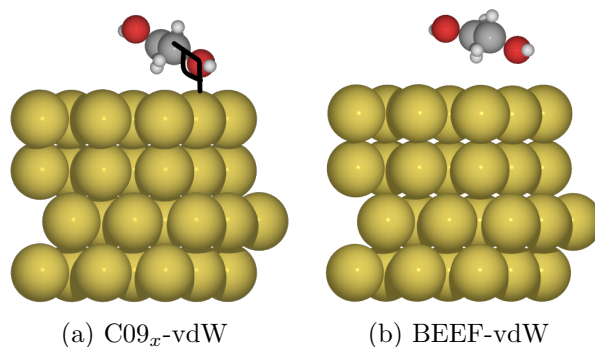


Figura 4.1: Adsorción de etilenglicol en Au(111) para los funcionales de xc C09_x-vdW y BEEF-vdW.

Para identificar el tipo de interacciones presentes en estos sistemas, se utilizó la teoría AIM, de tal manera que se encontraron las interacciones $H \cdots Au$ y $O \cdots Au$, esta última coincide con las observaciones experimentales en las cuales se identificó interacción del oxígeno con

4.4. ADSORCIÓN EN SUPERFICIES

oro [94]. La interacción que no había sido identificada es la del hidrógeno con oro, que aquí aparece con ambos funcionales en prueba, de hecho con el funcional C09_x-vdW aparecen dos interacciones H···Au como se aprecia en la Figura 4.2. Cabe resaltar que C09_x-vdW predice distancias de enlace más pequeñas que BEEF-vdW de acuerdo con la Tabla 4.3. Por otra parte, si se comparan los valores de ρ_{PCE} obtenidos para el EG/Au(111) reportados en esta tabla con los de la Tabla 4.1, se puede identificar que la adsorción de etilenglicol es dominado por fuerzas de vdW. Además, tanto los valores positivos de $\nabla^2\rho_{PCE}$ como las distancias de enlace calculadas confirman este tipo de interacciones, por lo que la adsorción de EG sobre Au(111) puede clasificarse como un proceso de fisisorción.

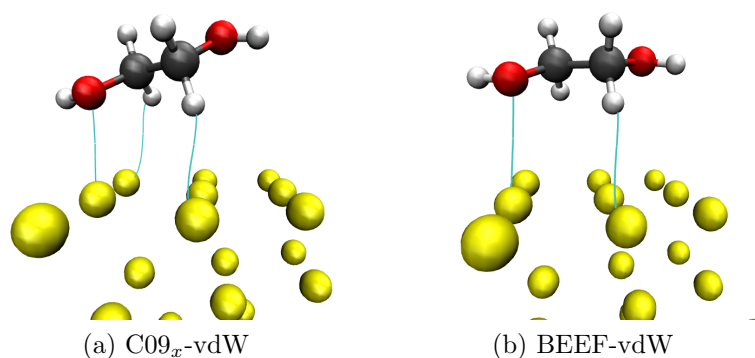


Figura 4.2: Trayectorias de enlace para EG/Au(111).

Tabla 4.3: Enlaces (indicados con puntos); distancias de enlace, d_{A-B} ; densidad electrónica en el punto crítico de enlace, ρ_{PCE} ; y laplaciano de la densidad electrónica en el PCE, $\nabla^2\rho_{PCE}$ para HOCH₂CH₂OH/Au(111) con el funcional C09_x-vdW y BEEF-vdW.

Enlace	d_{A-B} (Å)	ρ_{PCE} (u.a.)	$\nabla^2\rho_{PCE}$ (u.a.)
HOCH ₂ CH ₂ OH/Au(111)	C09 _x -vdW		
O···Au	2.67	0.032	0.205
H···Au	2.53	0.013	0.028
H···Au	3.02	0.007	0.016
HOCH ₂ CH ₂ OH/Au(111)	BEEF-vdW		
O···Au	3.00	0.014	0.058
H···Au	2.91	0.008	0.020

4.4.3.2. Adsorción de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ y HOCH_2CHOH en $\text{Au}(111)$

De acuerdo con la evidencia de descomposición del etilenglicol en $\text{Pt}(111)$, en esta sección se propuso estudiar la deshidrogenación de EG en Au. Para ello se consideraron todos los posibles intermediarios a formarse, tomando como punto de partida la información que se tiene de sistemas similares. Por ejemplo, es bien conocido que romper los enlaces C-C/C-O es más difícil que la ruptura de los enlaces C-H/O-H, por lo tanto se espera que la primera ruptura de enlace sea O-H o C-H. Como una primera aproximación, se evalúan los casos en los que un átomo de hidrógeno es eliminado del EG (a) de un átomo de oxígeno y (b) de un átomo de carbono, es decir, se analizan los sistemas: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ y $\text{HOCH}_2\text{CHOH}/\text{Au}(111)$. Para esta parte en particular, se usó sólo el funcional $\text{C09}_x\text{-vdW}$, ya que este describe de manera similar las E_{ads} , distancias y ángulos de adsorción que BEEF-vdW para EG/Au(111). Las estructuras optimizadas de cada uno de estos casos se presentan en la Figura 4.3. En ambas situaciones las moléculas interactúan por medio de los átomos de oxígeno con sitios *top* de la superficie preferentemente, como se reporta en la Tabla 4.4. Cabe aclarar que el sitio de adsorción *br - fcc* indica un punto intermedio entre los sitios *bridge* y *fcc* de la superficie de Au(111) donde un oxígeno del EG interactúa con la superficie, en tanto que el otro oxígeno interactúa en un sitio *top*. De forma similar, el HOCH_2CHOH se adsorbe en Au(111), aunque aquí un oxígeno se adsorbe en un punto intermedio entre un sitio *top* y un *hcp*.

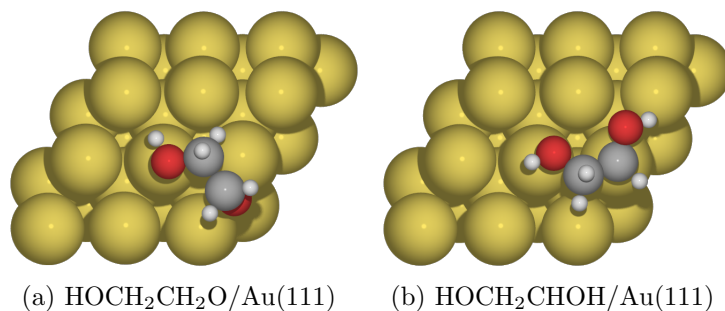


Figura 4.3: Estructuras optimizadas de posibles deshidrogenaciones de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ en $\text{Au}(111)$ con el funcional $\text{C09}_x\text{-vdW}$

También se calcularon las energías de adsorción para cada sistema, las cuales son mayores que las E_{ads} del etilenglicol en oro, esto indica que la interacción de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ y

HOCH₂CHOH con Au es más fuerte que la de HOCH₂CH₂OH. De acuerdo con las energías de adsorción, la interacción mayor se da entre HOCH₂CH₂O y la superficie de Au(111), por lo que se puede decir que es más factible que el hidrógeno que se pierde proviene del oxígeno. Este comportamiento también es observado en la interacción de EG con la superficie de Pt(111) [95–97].

Tabla 4.4: Energía de adsorción (eV) y sitios de adsorción preferentes de HOCH₂CH₂O y HOCH₂CHOH en Au(111) con el funcional de C09_x-vdW.

Moléculas	E_{ads}	Sitios de adsorción
HOCH ₂ CH ₂ O/Au(111)	-1.95	<i>br – fcc, top</i>
HOCH ₂ CHOH/Au(111)	-1.82	<i>top, top – hcp</i>

4.4.3.3. Cobertura $\theta=2/9$ ML de HOCH₂CH₂O, 2(HOCH₂CH₂O)/Au(111)

De acuerdo con evidencia experimental, se sabe que dependiendo de la concentración de EG, este puede formar monocapas sobre la superficie de Au [92, 93]; por otra parte, los resultados de la sección anterior indican que es altamente probable encontrar al EG deshidrogenado como HOCH₂CH₂O. Por lo anterior, se propuso esta última especie para evaluar la formación de monocapas sobre oro; como en este problema se tienen interacciones de las moléculas con la superficie y entre las mismas moléculas, se consideró necesario hacer su descripción con los dos funcionales en prueba: C09_x-vdW y BEEF-vdW.

El primer paso consistió en modelar la adsorción de dos HOCH₂CH₂O sobre la superficie de Au(111), para lo cual se probaron diferentes configuraciones en las que las dos moléculas podrían adsorberse. En la Figura 4.4 se reporta la configuración más estable para cada funcional. Para cada configuración se calculó la energía de adsorción con la ecuación 4.4, de esta forma se obtuvo una E_{ads} igual a -2.34 eV para el funcional C09_x-vdW, mientras que para BEEF-vdW se obtuvo una E_{ads} igual a -2.73 eV. Estos valores indican que es posible la formación de monocapas de HOCH₂CH₂O y que para $\theta=2/9$ tendrán el arreglo ya referido.

También se identificaron los puntos críticos y las trayectorias de enlace de estos sistemas. Los valores de las distancias de enlace, la densidad electrónica y el laplaciano de la densidad electrónica para cada sistema se reportan en la Tabla 4.5. De forma similar que con EG/Au

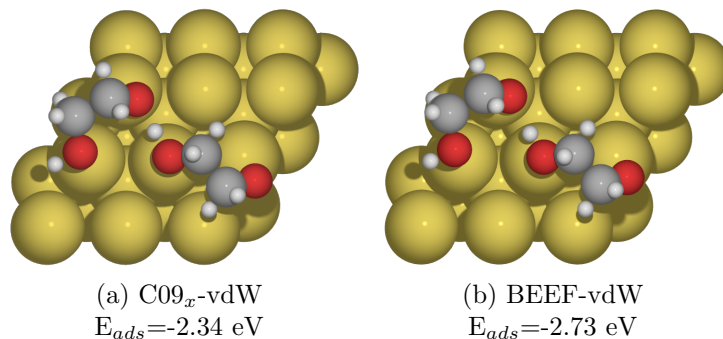


Figura 4.4: Estructuras más estables para $\theta=2/9$ de HOCH₂CH₂O en Au(111) con diferentes funcionales.

se encontraron las interacciones H···Au, O···Au y una nueva entre átomos de las moléculas correspondiente a enlaces de hidrógeno H···O, todas las interacciones se muestran en la Figura 4.5. Los valores de ρ y $\nabla^2\rho$ de esta tabla indican que las interacciones H···O corresponden a un enlace de hidrógeno muy fuerte en el límite de enlace covalente, esto coincide con las distancias de enlace que son 1.38 Å para C09_x-vdW y 1.59 Å para BEEF-vdW. En tanto, las distancias de enlace O···Au están dentro del intervalo 2.10-2.60 Å, característico de interacciones tipo vdW, las cuales se corroboran con los valores de ρ_{PCE} y $\nabla^2\rho_{PCE}$. En general el funcional C09_x-vdW predice un número mayor de interacciones con distancias menores que BEEF-vdW.

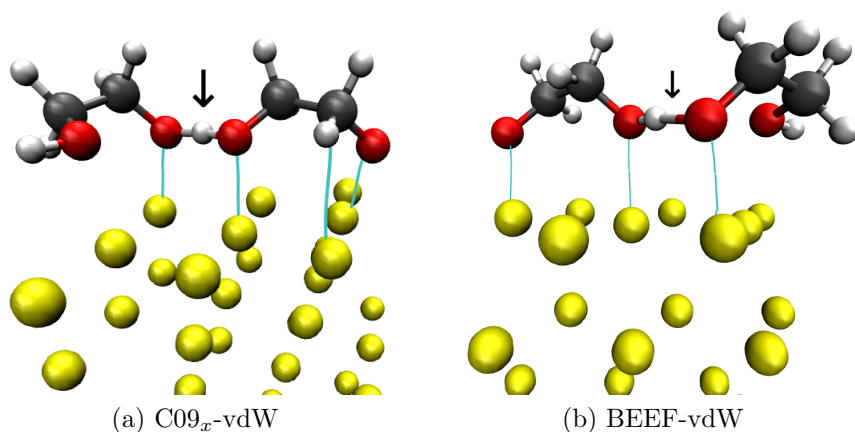


Figura 4.5: Trayectorias de enlace para $\theta=2/9$ de HOCH₂CH₂O en Au(111) con diferentes funcionales. Los enlaces de hidrógeno se indican con flechas negras.

Tabla 4.5: Enlaces (indicados con puntos); distancias de enlace, d_{A-B} ; densidad electrónica en el punto crítico de enlace, ρ_{PCE} ; y laplaciano de la densidad electrónica en el PCE, $\nabla^2\rho_{PCE}$ para dos y tres moléculas de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ adsorbidas en $\text{Au}(111)$ con el funcional $\text{C09}_x\text{-vdW}$ y BEEF-vdW .

Enlace	d_{A-B} (Å)	ρ_{PCE} (u.a.)	$\nabla^2\rho_{PCE}$ (u.a.)
2($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)/ $\text{Au}(111)$	$\text{C09}_x\text{-vdW}$		
$\text{O}\cdots\text{Au}$	2.12	0.080	0.208
$\text{O}\cdots\text{Au}$	2.33	0.067	0.169
$\text{O}\cdots\text{Au}$	2.22	0.080	0.195
$\text{H}\cdots\text{O}$	1.38	0.115	-0.493
$\text{H}\cdots\text{Au}$	2.55	0.015	0.040
2($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)/ $\text{Au}(111)$	BEEF-vdW		
$\text{O}\cdots\text{Au}$	2.26	0.072	0.210
$\text{O}\cdots\text{Au}$	2.54	0.074	0.238
$\text{O}\cdots\text{Au}$	2.25	0.038	0.150
$\text{H}\cdots\text{O}$	1.59	0.065	-0.146
3($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)/ $\text{Au}(111)$	$\text{C09}_x\text{-vdW}$		
$\text{O}\cdots\text{Au}$	2.03	0.085	0.256
$\text{O}\cdots\text{Au}$	2.30	0.068	0.146
$\text{O}\cdots\text{Au}$	2.29	0.061	0.171
$\text{H}\cdots\text{O}$	1.48	0.088	-0.337
$\text{H}\cdots\text{O}$	1.52	0.282	-0.868
$\text{H}\cdots\text{Au}$	2.36	0.027	0.060
$\text{H}\cdots\text{Au}$	2.29	0.024	0.059
3($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)/ $\text{Au}(111)$	BEEF-vdW		
$\text{O}\cdots\text{Au}$	2.22	0.080	0.295
$\text{O}\cdots\text{Au}$	2.42	0.047	0.243
$\text{O}\cdots\text{Au}$	2.41	0.052	0.188
$\text{H}\cdots\text{O}$	1.56	0.070	-0.156
$\text{H}\cdots\text{Au}$	2.65	0.014	0.041
$\text{H}\cdots\text{Au}$	3.00	0.007	0.026

4.4.3.4. Cobertura $\theta=3/9$ ML de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $3(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O})/\text{Au}(111)$

El mayor grado de cobertura probado en este estudio fue la adsorción de tres moléculas de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ en $\text{Au}(111)$, las estructuras más estables se reportan en la Figura 4.6. Las energías de adsorción fueron -7.05 y -4.04 eV para $\text{C09}_x\text{-vdW}$ y BEEF-vdW , respectivamente. Nótese que, contrario a los casos anteriores, las E_{ads} son muy diferentes entre ambos funcionales; $\text{C09}_x\text{-vdW}$ predice una energía de adsorción mucho mayor que BEEF-vdW .

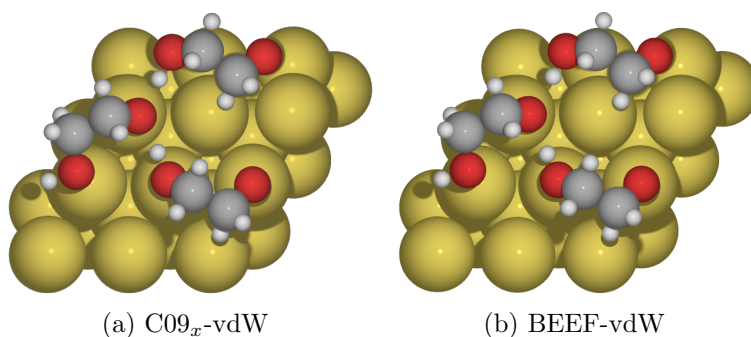


Figura 4.6: Estructuras más estables para $\theta=3/9$ de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ en $\text{Au}(111)$ con diferentes funcionales.

De manera similar que en los casos anteriores, se buscaron las posibles interacciones de las moléculas con la superficie usando AIM (Figura 4.7). De esta forma, se determinaron igual número de interacciones $\text{O}\cdots\text{Au}$ y $\text{H}\cdots\text{Au}$ para los dos funcionales en prueba, con distancias de enlace dentro de los intervalos $2.00\text{-}2.50$ Å y $2.0\text{-}3.0$ Å, respectivamente. En lo que respecta a las interacciones entre moléculas, se identificó un enlace de hidrógeno muy fuerte de acuerdo con los valores de ρ_{PCE} para el funcional BEEF-vdW , mientras que con el funcional $\text{C09}_x\text{-vdW}$ se encontraron dos interacciones de este tipo, con distancias de enlace que van de 1.48 a 1.56 Å.

Se realizó un análisis NCI para las coberturas $2/9$ y $3/9$ de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ para el funcional $\text{C09}_x\text{-vdW}$. Como puede apreciarse en la Figura 4.8, las interacciones no covalentes juegan un papel esencial en estos sistemas; a medida que se incrementa el número de moléculas sobre la superficie, predominan las interacciones tipo vdW mostradas en color verde, las interacciones de los oxígenos con oro son esencialmente repulsivas, mientras que las $\text{H}\cdots\text{Au}$ son atractivas, pues muestran una isosuperficie ligeramente azul.

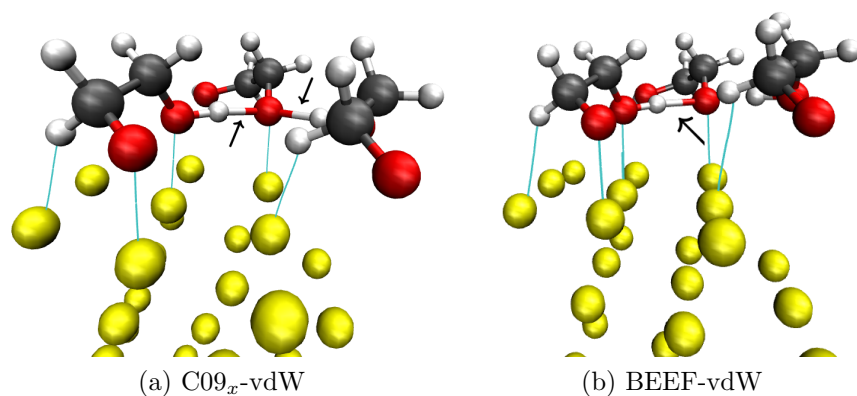


Figura 4.7: Trayectorias de enlace para $\theta=3/9$ de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ en $\text{Au}(111)$ con diferentes funcionales. Los enlaces de hidrógeno se indican con flechas negras.

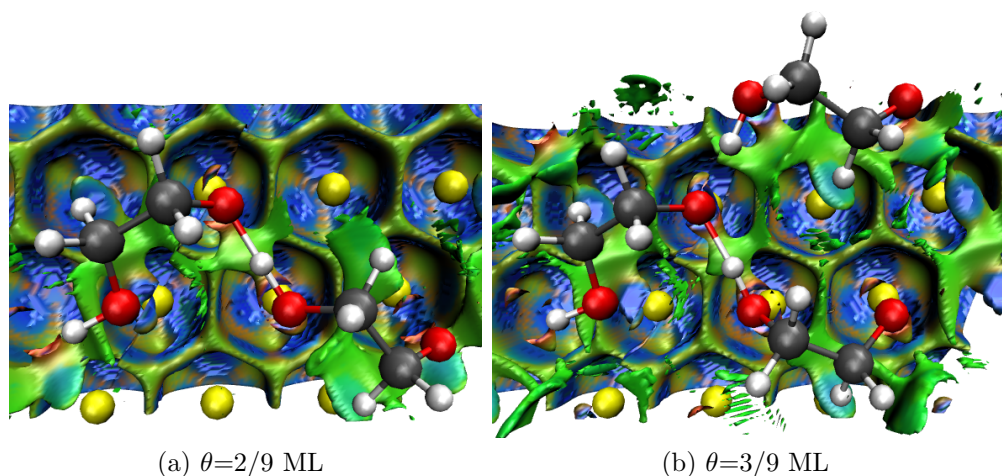


Figura 4.8: Vista superior del análisis de interacciones no covalentes (NCI) para diferentes grados de cobertura de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ con $s=0.5$ u.a. para el funcional C09_x-vdW.

Las energías de adsorción de los sistemas estudiados se graficaron en función de la cobertura como se observa en la Figura 4.9. Obsérvese que a medida que se incrementa el número de moléculas en la superficie, las energías de adsorción entre funcionales difieren más. Cuando se adsorbió una molécula de etilenglicol, los dos funcionales utilizados generan energías de adsorción similares, pero al adsorber dos moléculas de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, las E_{ads} entre ambos funcionales son diferentes notoriamente. Sin embargo, al adsorber tres moléculas la diferencia en las energías de adsorción es drástica. La explicación a este comportamiento radica en la naturaleza de los funcionales, C09_x-vdW tiende a sobrestimar las interacciones de largo alcance, como lo fue en el análisis AIM donde este funcional predice más interacciones que

BEEF-vdW.

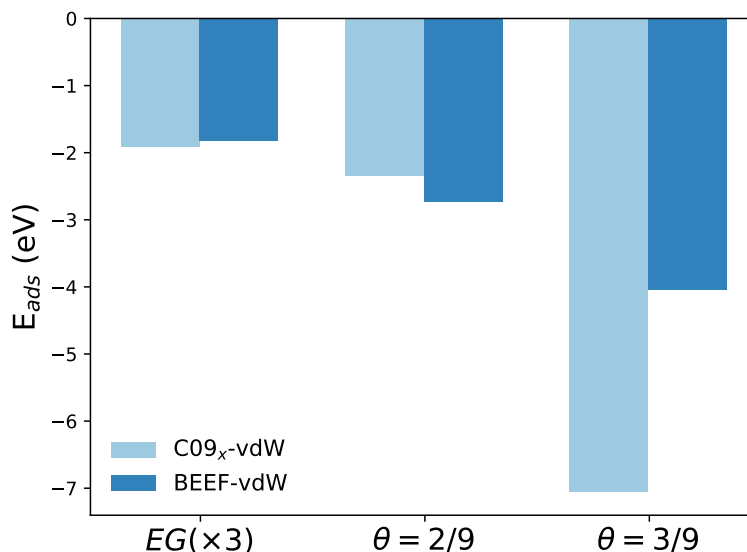


Figura 4.9: Energías de adsorción del etilenglicol (EG) multiplicada por tres para una mejor visualización y de HOCH₂CH₂O para los grados de cobertura 2/9 y 3/9 en Au(111).

En resumen, la interacción entre las moléculas aquí estudiadas y la superficie es mediante interacciones de tipo vdW, mientras que la interacción entre moléculas de HOCH₂CH₂O se da por enlaces de hidrógeno muy fuertes que están en límite de enlaces covalentes, de acuerdo con los valores de ρ y $\nabla^2\rho$ reportados. Se considera que eventualmente las moléculas podrían desorberse de la superficie cuando crece la cobertura, ya que la interacción entre ellas es más fuerte que con la superficie, esto concuerda con lo observado experimentalmente [92]. De acuerdo con estos resultados se puede proponer que el mecanismo de adsorción de EG en Au(111) es: adsorción del HOCH₂CH₂OH en la superficie de Au(111), ruptura del enlace H-O para formar HOCH₂CH₂O, le sigue la unión de muchas unidades de este alcóxico por enlaces de hidrógeno para formar un polímero, finalmente este se desorberá de la superficie cuando aumente la cobertura.

4.4.4. Imidacloprid y grafeno

El imidacloprid (IMI) es un insecticida perteneciente a la familia de los neonicotinoides² [98]. Fue liberado en 1991 por Bayer-CropScience y ha sido ampliamente usado en suelos, semillas y control de plagas [99, 100]. Las Naciones Unidas estiman que menos del 1 % de pesticidas usados en la agricultura se queda en los cultivos y que el porcentaje restante contamina el suelo, tierra, y en especial, el agua necesaria para los organismos acuáticos y los humanos [101]. En consecuencia, se ha vuelto una prioridad reducir y, en el mejor de los casos, eliminar los efectos dañinos de los pesticidas. Una forma de remover los neonicotinoides del agua es mediante procesos de oxidación, pero suelen ser muy costosos. Otra alternativa plantea usar carbón activado (CA) como un posible adsorbente de insecticidas, entre ellos el imidacloprid [102–107].

El carbón activado está compuesto de láminas de grafito apiladas que forman redes hexagonales porosas. Una hoja de grafeno (Grap) ideal presenta una estructura como la mostrada en la Figura 4.10b, la distancia carbono-carbono es 1.42 Å y tiene un área superficial de 1500 m^2/g [108].

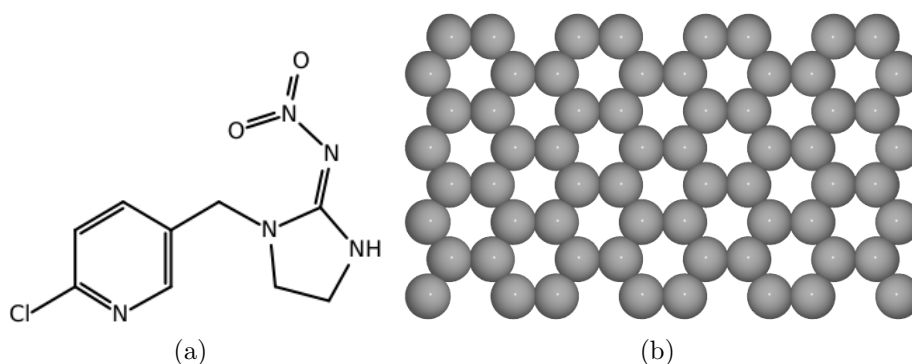


Figura 4.10: Estructura química de (a)Imidacloprid y de (b)grafeno.

Durante la revisión bibliográfica no se encontraron estudios teóricos relacionados con la adsorción de imidacloprid en carbón activado o modelos del mismo. Por lo que se propuso estudiar la adsorción de imidacloprid sobre carbón activado con técnicas de la TFD y métodos teóricos para analizar las interacciones entre la molécula y la superficie.

²Insecticidas que actúan en el sistema nervioso central de los insectos causándoles parálisis cerebral y finalmente la muerte.

4.4.5. Metodología

Se hizo un estudio en fase gaseosa de imidacloprid adsorbido en carbón activado. En esta primera parte del estudio se modeló el carbón activado como una capa de grafeno *zig – zag* de 25 hexágonos con 70 átomos carbono, y orillas saturadas con 22 átomos de hidrógeno. Después se funcionalizó el grafeno con los grupos CO, COOH, O y OH, de las estructuras propuestas se seleccionaron diez con las energías más bajas. Se calcularon sus energías de interacción usando el funcional PBE0-D3 y el conjunto de funciones de base 6-31G*. Con base en las energías de interacción se seleccionó al sistema funcionalizado con dos grupos OH para estudiarlo en condiciones periódicas. Para ello se modeló el carbón activado como una celda unidad de grafeno con geometría *armchair* insaturada de 6×4 . Sobre esta estructura se colocó el IMI y los grupos OH en los mismos sitios que ocupaban en el sistema en fase gaseosa. Al igual que con el otro sistema en estudio, se llevó a cabo la optimización con los funcionales de intercambio y correlación BEEF-vdW y C09_x-vdW. Se usaron ondas planas como conjunto de funciones de base, así como una energía de corte de 400 eV. La zona de Brillouin fue descrita por un mallado de $4 \times 1 \times 4$ puntos \mathbf{k} . Para el análisis de átomos en moléculas se volvió a optimizar el aducto con una energía de corte igual a 700 eV para cada uno de los funcionales aquí probados. Finalmente se llevó a cabo un análisis AIM del imidacloprid en grafeno para identificar posibles interacciones. Los cálculos se llevaron a cabo usando los paquetes computacionales GPAW y ASE.

4.4.6. Resultados

4.4.6.1. Adsorción de imidacloprid en grafeno funcionalizado con dos grupos OH

Como resultado del primer análisis se determinó que tanto la estructura de grafeno funcionalizada con dos grupos COOH como la funcionalizada con dos grupos OH poseen las energías de interacción más grandes. Por medio de AIM y NCI se identificó la formación de aductos entre el imidacloprid y el grafeno (ver Figura 4.11), las interacciones presentes en el aducto son atractivas, predominando enlaces de hidrógeno. De acuerdo con las energías de enlace y la estructura molecular se determinó que la estructura funcionalizada con grupos

OH es un sistema estable y representativo de la captura del IMI en la superficie. Por lo tanto, se estudió el IMI en grafeno funcionalizado con dos grupos OH, IMI-(^{2OH}Grap) en condiciones periódicas, con el fin de evaluar y determinar diferencias en el proceso de adsorción con respecto al sistema finito.

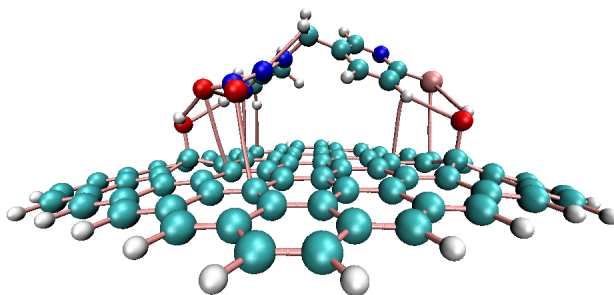


Figura 4.11: Imidacloprid adsorbido en grafeno funcionalizado con 2 grupos OH, IMI-(^{2OH}Grap), en fase gaseosa.

En el primer modelo se adsorbió el imidacloprid en el grafeno funcionalizado con los dos grupos OH, como se hizo en el modelo finito, pero en condiciones periódicas. Este sistema permitió identificar la formación de una molécula de agua, producto de la unión de un grupo OH y un hidrógeno proveniente del NH de la fracción de la imidazolidina (Ver Figura 4.10a). Este resultado sugiere que probablemente el imidacloprid se descompone y que la formación de agua sea un paso del proceso, ya que se generan especies radicales que podrían formar compuestos reactivos. Dado que el objetivo de este análisis está enfocado en identificar si el grafeno puede capturar el IMI, se dejó para estudios posteriores la descomposición de este último.

Entonces se propuso una segunda aproximación, remover el OH del modelo de grafeno para evitar la desprotonación del IMI. De esta manera se obtienen las estructuras mostradas en 4.12. Con el análisis AIM se encontraron las interacciones $H \cdots O$, $H \cdots Cl$ y $O \cdots C$ para BEEF-vdW, obsérvese que dos de los contactos son tipo enlace de hidrógeno, uno de ellos incluye al átomo de Cl. Mientras que para el funcional $C09_x$ -vdW predice, una vez más, un número mayor de interacciones, pues además de las predichas por BEEF-vdW se encontraron las interacciones $O \cdots C$, $N \cdots C$ y dos $H \cdots C$.

Finalmente, se construyó un modelo finito a partir de la estructura obtenida con BEEF-vdW en condiciones periódicas. La energía de interacción calculada con este modelo y el

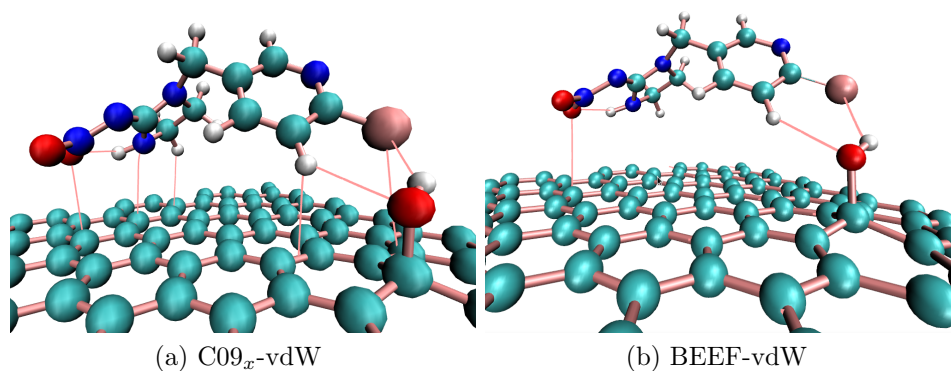


Figura 4.12: Trayectorias de enlace para IMI-(^{2OH}Gráp) con los funcionales de xc C09_x-vdW y BEEF-vdW.

funcional PBE es mayor a la de los otros aductos estudiados en el modelo finito.

Recapitulando, se estudió la adsorción de imidacloprid en grafeno funcionalizado con dos grupos OH en condiciones periódicas. Derivado de este estudio se encontró que uno de los grupos OH interactúa con un hidrógeno del IMI formando una molécula de agua, lo cual sugiere un proceso de descomposición del insecticida. Con este hecho, se probó la adsorción de IMI con el grafeno funcionalizado con un grupo OH donde, se observó la formación de un aducto entre el Cl y el O. En términos generales las interacciones de vdW son predominantes en la interfase entre el IMI y el grafeno. Además, esta última estructura presentó una energía de interacción mayor que las estructuras propuestas en el modelo finito. Respecto a los funcionales probados se encontró que el funcional C09_x-vdW predice más interacciones que BEEF-vdW.

Capítulo 5

Aprendizaje automatizado en la determinación de estructuras de nanopartículas bimetálicas

5.1. Introducción

Las nanopartículas (np) o cúmulos compuestos de más de un metal son conocidas como nanoaleaciones. En particular, los cúmulos de metales de transición y algunos metales de los grupos principales como Al, Ca y Sr son relativamente estables cuando sus átomos presentan geometrías por capas, debido a la competencia entre los efectos de empaquetamiento y energía superficial. Las nanoaleaciones muestran relativa estabilidad con tamaños y composiciones específicas que, en conjunto con las estructuras superficiales y las formas de segregación, mejoran algunas de sus propiedades con respecto al sistema monoatómico, debido a efectos sinérgicos. La determinación de las propiedades de las nanoaleaciones para entender su reactividad química hacen de ellas un sistema de gran interés por su aplicación en electrónica, medicina, óptica, catálisis, etcétera.

El comportamiento catalítico de las nanopartículas bimetálicas depende de los arreglos geométricos de los dos metales en la superficie. No obstante, su caracterización por técnicas experimentales es difícil, debido a la variedad y complejidad de las estructuras. Por esta

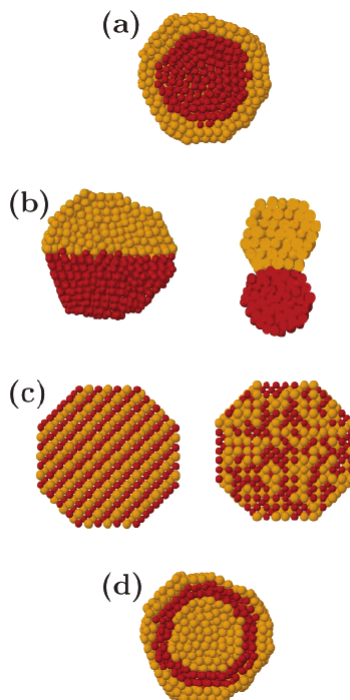


Figura 5.1: Representación de algunos patrones de mezcla de los cúmulos: (a) nanoaleaciones segregadas con una capa interna, (b) nanoaleaciones de subcúmulos segregados, (c) nanoaleaciones mezcladas y (d) nanoaleaciones de multicapas. Imagen tomada de Ref. [110].

razón las simulaciones teóricas pueden ser una alternativa para obtener información sobre la química de superficie de las nanopartículas bimetálicas [109]. Las nanoaleaciones tipo AB pueden clasificarse de acuerdo a su ordenamiento como: (a) nanoaleaciones segregadas con una capa interna: consiste en una capa del átomo B rodeando una capa interna formada por el átomo A, (b) nanoaleaciones de subcúmulos segregados: formada por subcúmulos de A y B que comparten una pequeña interfase mezclada con pocos enlaces A-B, (c) nanoaleaciones mezcladas: donde la mezcla de A y B puede ser ordenada o aleatoria, y (d) nanoaleaciones de multicapas: conformadas por capas delgadas de forma alternada como A-B-A; en la Figura 5.1 se representan cada una de estas clasificaciones. En cuanto a su estructura geométrica pueden formar cúmulos con forma octaédrica, o bien, octaédrica trunca si provienen de bultos con celda cristalina *fcc* [6].

El estudio teórico de nanoaleaciones representa un gran reto debido a la complejidad de la superficie de energía de potencial (SEP). De hecho, el caso más simple en el cual se tienen dos metales distintos conformando una nanoaleación, ya implica una SEP más compleja que

la de un cúmulo monoatómico, ya que las nanopartículas bimetalicas de N átomos, $A_Y B_{N-Y}$, tienen un número de homotopos¹ igual a $N!/Y!(N-Y)!$ [111].

Para explorar la SEP de las nanoaleaciones se suelen usar métodos basados en el modelo de gas de electrones homogéneo (modelo *Jellium*) y cálculos de potenciales semiempíricos como los potenciales EAM y SMATB. Los potenciales semiempíricos ofrecen la ventaja de una optimización global para nanopartículas grandes y tiempos de simulación largos (en dinámicas moleculares), aunque también tiene algunas desventajas debido a la simplificación de la descripción de las nanoaleaciones, por ejemplo: una descripción limitada de la transferencia de carga, importante en átomos con electronegatividades significativamente diferentes y de los efectos cuánticos [110].

Las diferentes configuraciones se logran predefiniendo una celda finita de posiciones de equilibrio con una geometría de nanopartícula dada. De esta manera, los átomos en la nanoaleación ocupan el espacio definido por la celda y se pueden mover de un sitio a otro. El modelo de celda permite estudiar la física estadística de homotopos para determinar el ordenamiento químico en función de parámetros externos como la temperatura o el potencial químico. Mientras que la energía del sistema es descrita por un hamiltoniano efectivo que depende de las variables de ocupación del sitio y que representa la energía potencial del sistema. La ventaja de usar los modelos de celda radica en la disminución del esfuerzo computacional, debido a que el espacio continuo de configuraciones es sustituido por un conjunto discreto de configuraciones [6].

La mayoría de algoritmos usados en las estrategias de optimización global están basados en algoritmos genéticos o de salto de cuenca y sus variantes. En los algoritmos genéticos se hace la selección de estructuras mediante un proceso evolutivo donde el parámetro a controlar es la presión. En tanto, en los métodos de salto de cuenca se realiza una caminata simple de Metropolis Monte Carlo (MC) en la SEP minimizada localmente, en este método el parámetro ajustable es la temperatura.

¹Estructuras de cúmulos con el mismo arreglo geométrico, pero con diferente ordenamiento de los átomos A y B.

5.1.1. Energía topológica, E_{TOP}

En nanopartículas bimetálicas, los átomos de un tipo tienden a preferir los sitios internos mientras que los otros prefieren sitios de baja coordinación en la superficie [110, 112]. La energía de estos sistemas puede ser calculada por las posiciones mutuas de los átomos del tipo A y B en una celda predeterminada. Con base en esta información, Kozlov *et al.* propusieron una aproximación para derivar los parámetros del modelo de celda de nanopartículas bimetálicas con geometría octaédrica.

Este método se basa en el análisis de la energía relacionada con los grados de libertad topológicos como: la formación de enlaces heteroatómicos, las diferentes coordinaciones de los átomos en diferentes posiciones de la nanopartícula bimetálica del tipo A_yB_{N-y} . De tal forma que se planteó la siguiente expresión para la energía:

$$E_{TOP} = E_0 + \varepsilon_{Enlace}^{A-B} N_{Enlace}^{A-B} + \varepsilon_{Esquina}^A N_{Esquina}^A + \varepsilon_{Orilla}^A N_{Orilla}^A + \varepsilon_{Terraza}^A N_{Terraza}^A \quad (5.1)$$

Donde E_0 corresponde a una constante independiente del orden químico en la nanoaleación y es ajustada para minimizar la diferencia entre E_{TOP} y las energías de los cálculos de estructura electrónica; N_{Enlace}^{A-B} es el número de enlaces heteroatómicos de vecinos cercanos, $N_{Esquina}^A$, N_{Orilla}^A , $N_{Terraza}^A$ son el número de átomos de la especie A en las esquinas, orillas y terrazas respectivamente, estos términos también son conocidos como descriptores. En la Figura 5.2 se representan las posiciones de los átomos mencionadas antes. Mientras que ε_{Enlace} , $\varepsilon_{Esquina}^A$, ε_{Orilla}^A y $\varepsilon_{Terraza}^A$ corresponden a los parámetros de la E_{TOP} , estos se obtienen a partir de un ajuste lineal múltiple.

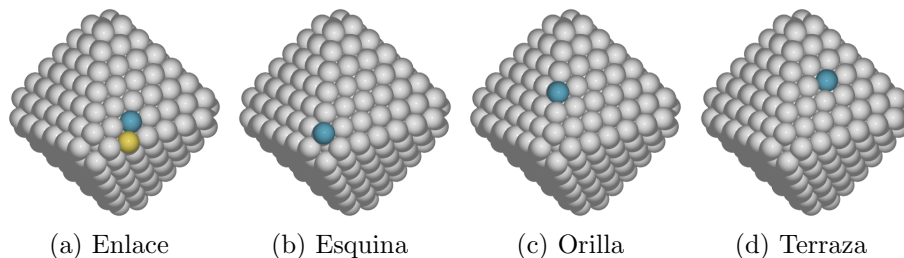


Figura 5.2: Sitios del átomo de Pd en una nanopartícula de geometría octaédrica trunca

El método considera como paso inicial cálculos *ab initio* de todas las configuraciones posibles, mediante un refinamiento de datos se reduce el número de estructuras y las más estables son optimizadas usando la teoría de los funcionales de la densidad.

5.1.2. Teoría del medio efectivo

Durante los últimos años se han desarrollado diferentes métodos para calcular la energía total basados en la TFD con los cuales se han descrito gran cantidad de sistemas, pero en lo que respecta a la ciencia de materiales donde los sistemas de estudios suelen ser de cientos y hasta miles de átomos, los métodos convencionales no suelen ser suficientes para describir este tipo de sistemas. Por lo cual, se han desarrollado nuevos métodos para calcular la energía total con métodos más simplificados que la TFD, pero con la característica de incluir interacciones de muchos átomos. Uno de estos métodos es la teoría del medio efectivo (EMT: *Effective Medium Theory*) [113, 114]. Algunos o casi todos los parámetros de esta aproximación son calculados dentro de la aproximación de la densidad local.

La idea central de esta teoría consiste en calcular la energía de un átomo en un ambiente arbitrario, para lo cual se calcula primero su energía en un sistema de referencia (medio efectivo) y entonces se calcula la diferencia de energía entre el sistema real y el de referencia. La energía total es descrita como:

$$E = \sum_i E_{c,i} + (E - \sum_i E_{c,i}) \quad (5.2)$$

donde $E_{c,i}$ es la energía del átomo i en el sistema de referencia.

La parte primordial de este método es elegir un sistema de referencia tan cercano como se pueda al sistema real, que la corrección $E - \sum_i E_{c,i}$ sea lo suficientemente pequeña para ser calculada por teoría de perturbaciones o algún otro método similar que permita aproximar su valor. Otra característica importante para elegir el sistema de referencia, es que éste debe permitir obtener la energía de enlace fácilmente.

Tanto el sistema real como el de referencia deberán estar conectados por un parámetro que permita mapear un átomo del primero en el segundo. En el método original se usa un gas homogéneo de electrones como sistema de referencia. De esta forma, la energía $E_{c,i}$ es la

energía del átomo i en un gas homogéneo de electrones y su densidad es elegida para dar el promedio de la densidad electrónica alrededor del átomo en el sistema de interés.

5.1.3. Aprendizaje automatizado

El aprendizaje automatizado o aprendizaje de las máquinas, *machine learning* en inglés, es una rama de las ciencias computacionales dedicada al análisis de datos; esencialmente, consiste en construir modelos matemáticos que ayuden a entender los datos. Desde el punto de vista computacional, el aprendizaje comienza cuando se proporcionan valores ajustables a estos modelos, una vez que los modelos se han ajustado a datos previamente observados, estos pueden usarse para predecir y entender aspectos de los datos nuevos observados.

A nivel fundamental en el aprendizaje automatizado se encuentran dos tipos de aprendizaje, el supervisado y el no supervisado. El primero consiste en modelar la relación entre las características medidas de los datos y algunas etiquetas asociadas a estos últimos [115]. En tanto en el aprendizaje no supervisado los modelos de las características de un conjunto de datos no tiene etiquetas, en algunos casos porque no se conocen o no se requieren [116].

Dentro del aprendizaje supervisado se encuentra el método de clasificación, cuyo objetivo es predecir la categoría en la cual un dato nuevo puede ser categorizado en alguna clase dada y de acuerdo con observaciones pasadas. Otro método del aprendizaje supervisado es la regresión, para predecir resultados continuos. En este análisis se da un número de variables predictoras (descriptivas) y variables de respuesta continua (resultado u objetivo) para encontrar una relación entre las variables y predecir una muestra nueva [115, 117].

Por otra parte, en el aprendizaje no supervisado se tiene el método de agrupamiento que permite organizar un conjunto de datos en diferentes grupos significativos sin tener conocimiento previo de las etiquetas de los datos. La forma en que se crea un grupo de objetos es de acuerdo con similitudes entre los objetos, pero que al mismo tiempo son poco similares a los objetos de otro grupo. Cuando se aplica el método de agrupamiento en dos dimensiones puede parecer trivial, sin embargo debe considerarse que en un caso real se tienen más de dos características y, conforme estas incrementan, el análisis se vuelve más complejo. Un algoritmo con este método implementado es *K-means* [118], en el cual los datos son separados en n grupos de igual varianza. Para cada grupo se asigna un centroide que es el

promedio aritmético de todos los puntos pertenecientes al mismo. Normalmente, el centroide no coincide con puntos de la muestra (Ver figura 5.3).

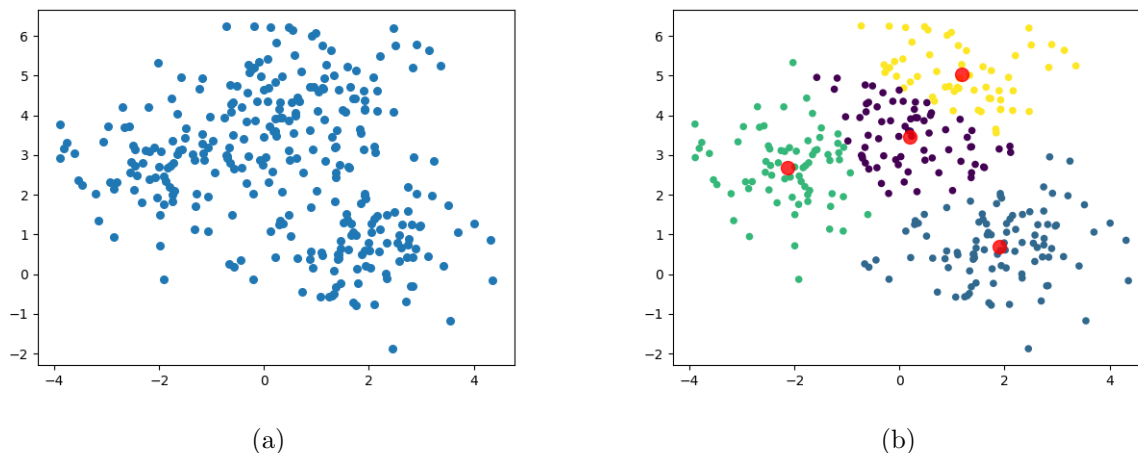


Figura 5.3: Método de agrupamiento. (a) Muestra sin agrupar. (b) Muestra dividida en cuatro grupos con su respectivo centroide marcado en color rojo usando el algoritmo $K - means$.

5.1.4. Nanopartículas de PdAu

Las aleaciones de Pd y Au son estudiadas por su aplicación en catálisis heterogénea, desde la síntesis de H_2O_2 , conversión de CH_4 a metanol, reacción de oxidación hasta reducción de oxígeno. Las predicciones teóricas establecen que en la estructura de una nanoaleación de este tipo, los átomos de Au permanecen en la superficie y los de Pd en el centro o *core* de la aleación [6, 110, 111]. Aunque la composición de la superficie también puede verse afectada por adsorbatos como CO, átomos o dímeros de Au o Pd en la superficie que pueden afectar el desempeño catalítico de este sistema.

La principal limitante en la búsqueda de estructuras de nanopartículas bimetálicas mediante el método E_{TOP} es el número de cálculos TFD recomendados, pues al trabajar con cientos, inclusive miles de átomos y un gran número de estructuras con diferentes arreglos atómicos es poco recomendable y práctico hacer el cálculo TFD de todas las estructuras por el alto costo computacional y tiempo que requieren. Por lo cual en este trabajo se presenta un estudio teórico de la búsqueda de estructuras de nanopartículas bimetálicas de PdAu para diferentes tamaños y composiciones con el método de energías topológicas, en combinación

con técnicas de aprendizaje automatizado que permitan encontrar estrategias para reducir el número de cálculos de estructura electrónica.

5.2. Metodología

Se obtuvo un arreglo de átomos para una nanopartícula de PdAu compuesta de 140 átomos con geometría octaédrica trunca. Para ello se optimizó una np con 140 átomos conformada sólo de átomos de Pd, con el potencial EMT implementado en ASE [66, 119]. Posteriormente, se sustituyeron átomos de Pd por Au según correspondiera a la concentración de 10, 30, 50 70 y 90 % para tener estructuras de partida o semilla. Con este procedimiento se determinaron las estructuras semilla de las nanopartículas de PdAu con 338 y 664 átomos.

El segundo paso consistió en generar una muestra de estructuras para cada uno de los sistemas en estudio con sus respectivas composiciones. Dado que la energía topológica de una np con geometría octaédrica trunca está determinada por los descriptores N_{Enlace}^{A-B} , $N_{Esquina}^A$, N_{Orilla}^A y $N_{Terraza}^A$, se propuso un conjunto de valores, reportados en la Tabla 5.1, para los respectivos parámetros. Para facilitar el manejo de datos, se sustituyeron los subíndices *Enlace*, *Esquina*, *Orilla* y *Terraza* por *B12*, *C16*, *C17* y *C19*, respectivamente; estas etiquetas nuevas están relacionadas con el número de coordinación del átomo 1, excepto B12, que denota el enlace entre los átomos 1 y 2. En tanto, los descriptores N_{Enlace}^{A-B} , $N_{Esquina}^A$, N_{Orilla}^A y $N_{Terraza}^A$ son sustituidos por B12, C16, C17 y C19, así la ecuación 5.1 es rescrita como:

$$E_{TOP} = E_0 + \varepsilon_{B12}B12 + \varepsilon_{C16}C16 + \varepsilon_{C17}C17 + \varepsilon_{C19}C19 \quad (5.3)$$

Cabe mencionar, que el conjunto de valores de la Tabla 5.1 fue determinado a partir de los datos reportados por Kozlov *et al.* [111], los cuales le permitieron obtener estructuras estables de diferentes nanopartículas bimetalicas, entre ellas las de PdAu. De la combinación de los valores reportados en la Tabla 5.1, se obtuvieron 625 conjuntos de estructuras, producto de la simulación Monte Carlo implementada en el método E_{TOP} [111, 120]. De cada conjunto se seleccionaron diez estructuras con las energías topológicas más pequeñas. Al final, se tuvo una muestra de 6250 estructuras optimizadas con el potencial EMT. La representación de estas estructuras se hizo con una reducción de dimensión de los descriptores B12, C16, C17

y C19 con el método llamado multiescalamiento dimensional (MDS) [118].

Tabla 5.1: Valores de los parámetros usados en el método E_{TOP} .

Parámetro	Valores
ε_{B12}	-0.001, -0.05075, -0.1005, -0.15025, -0.200
ε_{C16}	-0.593, -0.41175, -0.2305, -0.04925, 0.132
ε_{C17}	-0.448, -0.28675, -0.1255, 0.03575, 0.197
ε_{C19}	-0.324, -0.18675, -0.0495, 0.08775, 0.225

Una vez representadas las estructuras, se utilizó el método de agrupación estadística para dividir el conjunto de datos en diversos grupos con características similares. Por medio de curvas de aprendizaje es posible determinar el número de grupos necesarios. Estas curvas se obtienen al graficar el error absoluto promedio (MAE) en función del número de grupos de PdAu para el sistema con 140 átomos y todas las composiciones aquí probadas.

Para evaluar la transferibilidad de los parámetros de la energía topológica, estos últimos se graficaron en función de la concentración para diferentes tamaños de np de PdAu. También se evaluó la energía de mezcla por átomo² (E_{mez}^{atom}) con la siguiente expresión.

$$E_{mez}^{atom} = \frac{1}{N^2} [NE(A_{N_A} B_{N_B}) - N_A E(A_N) - N_B E(B_N)] \quad (5.4)$$

La segunda parte de este trabajo consistió en proponer una serie de estrategias que permitieran usar el menor número de estructuras posible en el ajuste lineal múltiple y así obtener los parámetros para la E_{TOP} . Las estrategias propuestas y probadas en la np de 140 átomos con una concentración igual a 50 % de Au se enlistan a continuación.

1. Del muestreo se eligieron 10 estructuras aleatoriamente y con sus descriptores se obtuvieron los parámetros para la E_{TOP} y MAEs de predicción.
2. Con el método de agrupamiento se dividió la muestra en cinco grupos, se tomaron las estructuras centroides para obtener un conjunto de parámetros para la expresión de la E_{TOP} . Con estos parámetros se ejecutó el código basado en la energía topológica (código E_{TOP}) para generar una serie nueva de arreglos atómicos de la np en estudio, entonces:

²La energía de mezcla por átomo permite cuantificar la fuerza del enlace de los metales A y B en las nanopartículas $A_Y B_{Y-N}$, para más detalle ver el Apéndice B.

- 2.1. Se eligió la estructura con la E_{TOP} más baja y sus descriptores fueron agregados a los ya almacenados de las 5 estructuras centroides, para obtener un nuevo conjunto de parámetros con los descriptores de estas seis estructuras y calcular la nueva E_{TOP} . Este procedimiento se repitió veinte veces, en cada una se van sumando los descriptores nuevos a los previos.
- 2.2. Se hizo el mismo procedimiento del inciso 2.1, pero en lugar de una estructura, se agregaron las dos estructuras con la E_{TOP} más baja para obtener un conjunto nuevo de parámetros.
- 2.3. Se siguió el mismo procedimiento del inciso 2.1, pero se agregaron las tres estructuras con la E_{TOP} más baja y, con estos descriptores, se obtuvo un conjunto nuevo de parámetros. Para todos estos casos se calculó el MAE de predicción (MAE_{pred}).

De la muestra de 6250 estructuras de PdAu con 140 átomos y una composición del 50 % de Au, se seleccionó la estructura con la energía EMT más baja. Esta fue optimizada con el funcional PBE y una energía de corte igual a 280 eV centrada en una celda con 6 Å de vacío de los bordes de la nanopartícula a la celda. A manera de comparación, se optimizó una superficie de Au de 3x3x4 capas con el funcional PBE y una energía de corte de 280 eV. Con la nanopartícula y la superficie optimizadas, se usó el método de interacciones no covalentes para identificar el tipo de interacciones presentes en ambos sistemas.

5.3. Resultados

5.3.1. Transferibilidad de parámetros de la E_{TOP}

Con las estructuras semilla, se obtuvo un muestra de 6250 estructuras optimizadas con el potencial EMT para las composiciones 10, 30, 50, 70 y 90 % de Au en las nanopartículas de PdAu con 140, 338 y 664 átomos. Para visualizar la distribución de las estructuras en dos dimensiones, se aplicó una reducción de dimensiones (de cuatro dimensiones a dos) de los descriptores de las estructuras, como se muestra en las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6. Cada punto corresponde a una estructura, en las zonas más oscuras se tiene un mayor número de estructuras con características similares que en las claras. Con un círculo negro se indica la posición de la estructura con la energía EMT más baja. Como puede apreciarse, las gráficas de las nanopartículas de 338 y 664 átomos siguen patrones similares entre ellas y diferentes a las de 140 átomos, en cuanto al arreglo de las estructuras. En el Apéndice B se reportan las gráficas de la distribución de estructuras en función de las posibles combinaciones de los descriptores.

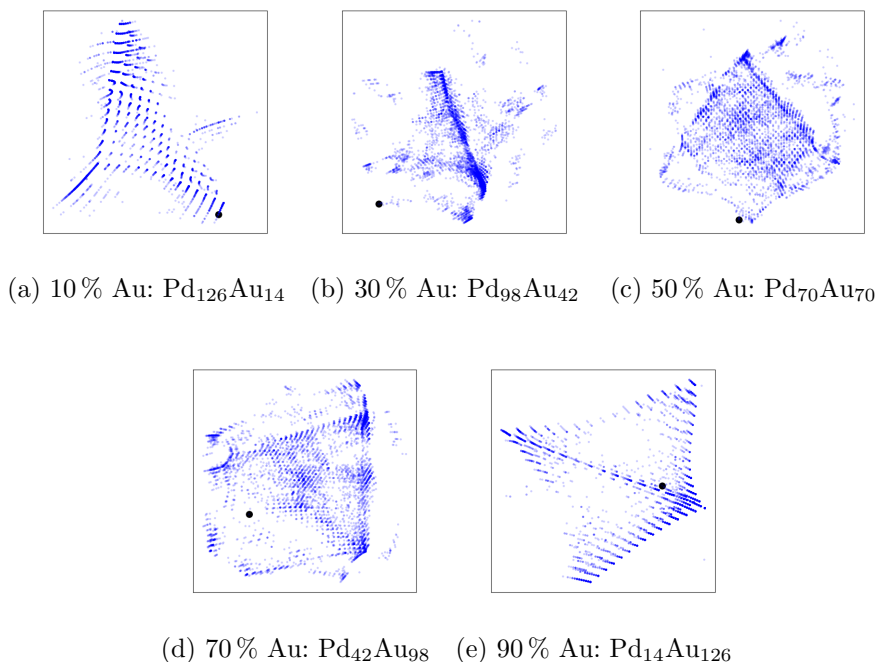


Figura 5.4: Muestra de 6250 estructuras de PdAu con 140 átomos para diferentes composiciones. La estructura con la energía EMT más baja es representada con un punto negro.

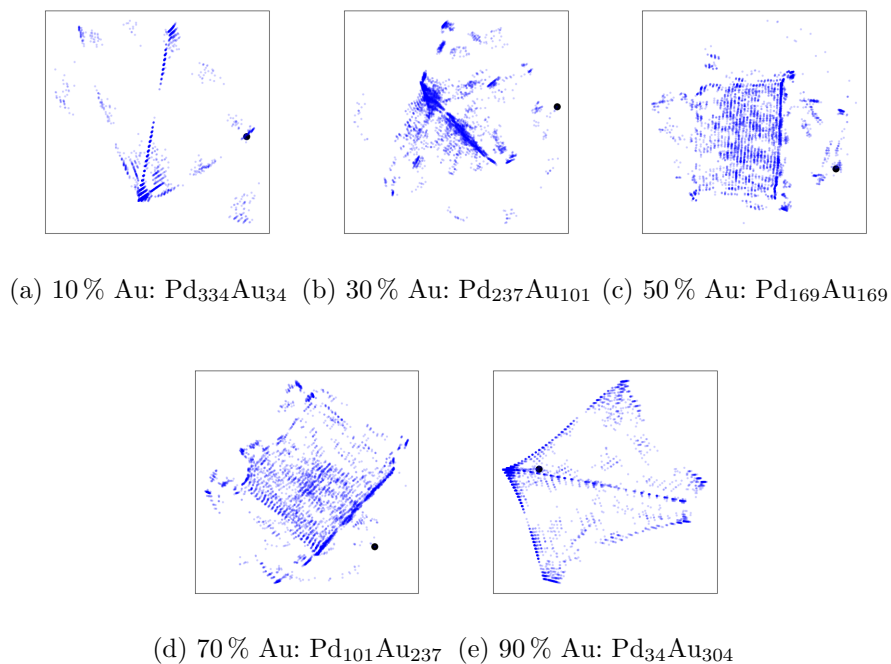


Figura 5.5: Muestra de 6250 estructuras de PdAu con 338 átomos para diferentes composiciones. La estructura con la energía EMT más baja es representada con un punto negro.

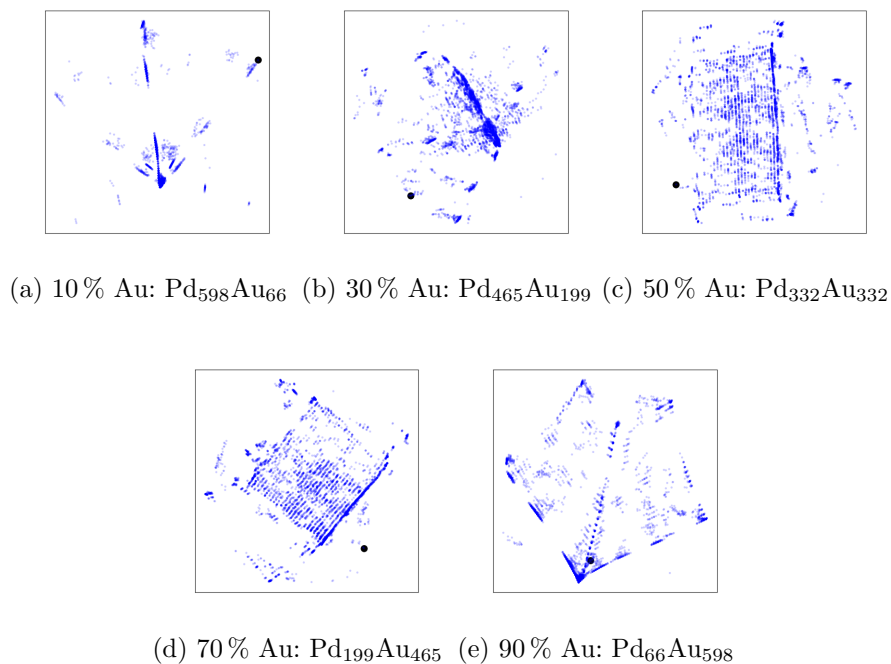


Figura 5.6: Muestra de 6250 estructuras de PdAu con 664 átomos para diferentes composiciones. La estructura con la energía EMT más baja es representada con un punto negro.

La estrategia para evaluar la transferibilidad de los parámetros de la energía topológica, dados por las ε de la ecuación 5.1, consiste en dividir cada conjunto de datos en diferentes grupos, calcular sus centroides y así tomar la estructura más cercana a cada centroide, aquí denominada estructura centroide. En la Figura 5.7 se representa la división en diferentes grupos de la muestra de estructuras para $\text{Pd}_{70}\text{Au}_{70}$, al igual que sus centroides. Con los descriptores B12, C16, C17 y C19 de las estructuras centroides se hace el ajuste lineal múltiple y se obtiene el MAE del ajuste lineal y el de predicción para cada número de grupos probado, como se muestra en la Figura 5.8. Nótese que a medida que se incrementa el número de estructuras centroides, el MAE_{pred} mejora considerablemente. Esto indica que es necesario incrementar el número de estructuras en el ajuste lineal múltiple para generar nuevos parámetros de la E_{TOP} que permitan predecir mejores estructuras.

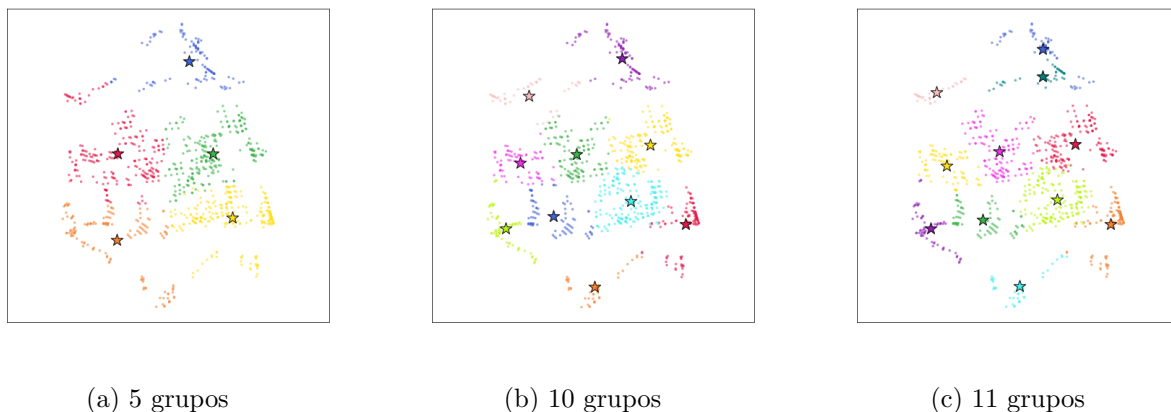


Figura 5.7: Muestra de 6250 estructuras de $\text{Pd}_{70}\text{Au}_{70}$ dividido en diferente número de grupos con sus respectivos centroides, representados con una estrella.

Por medio de curvas de aprendizaje se determinó el número de grupos a utilizar para calcular los parámetros de la E_{TOP} . En las curvas de aprendizaje se grafica el MAE de predicción en función del número de grupos en los que se divide la muestra de estructuras (ver Figura 5.9). De acuerdo con estas gráficas, a partir de diez grupos el MAE comienza a converger, si se quiere asegurar una buena convergencia de este, se requieren al menos treinta y cinco grupos. De esta manera, para evaluar los parámetros de la energía topológica se decidió probar su obtención con 10 grupos, en consecuencia 10 estructuras centroides para hacer el ajuste lineal múltiple y con 35 grupos (35 estructuras centroides).

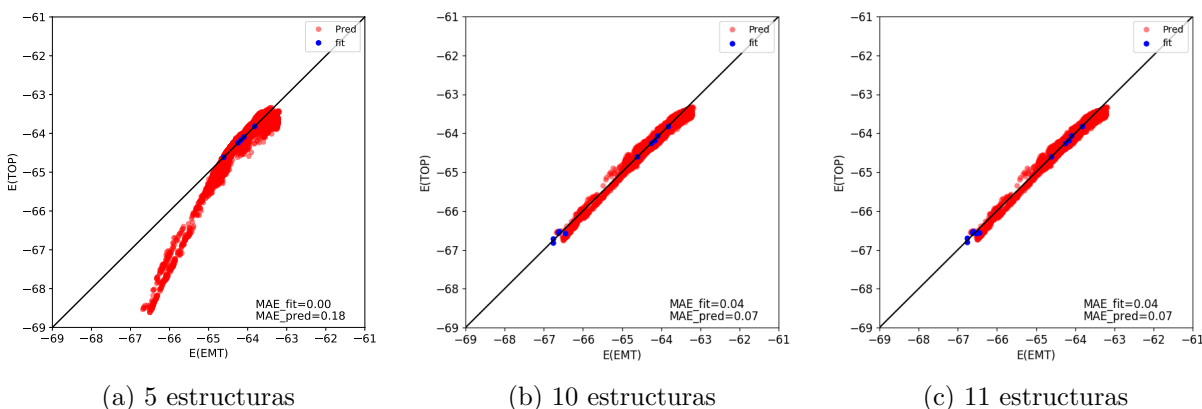


Figura 5.8: Regresión lineal múltiple para diferente número de estructuras centroides. El MAE del ajuste, MAE_{fit} , y de predicción, MAE_{pred} , se reporta en cada figura.

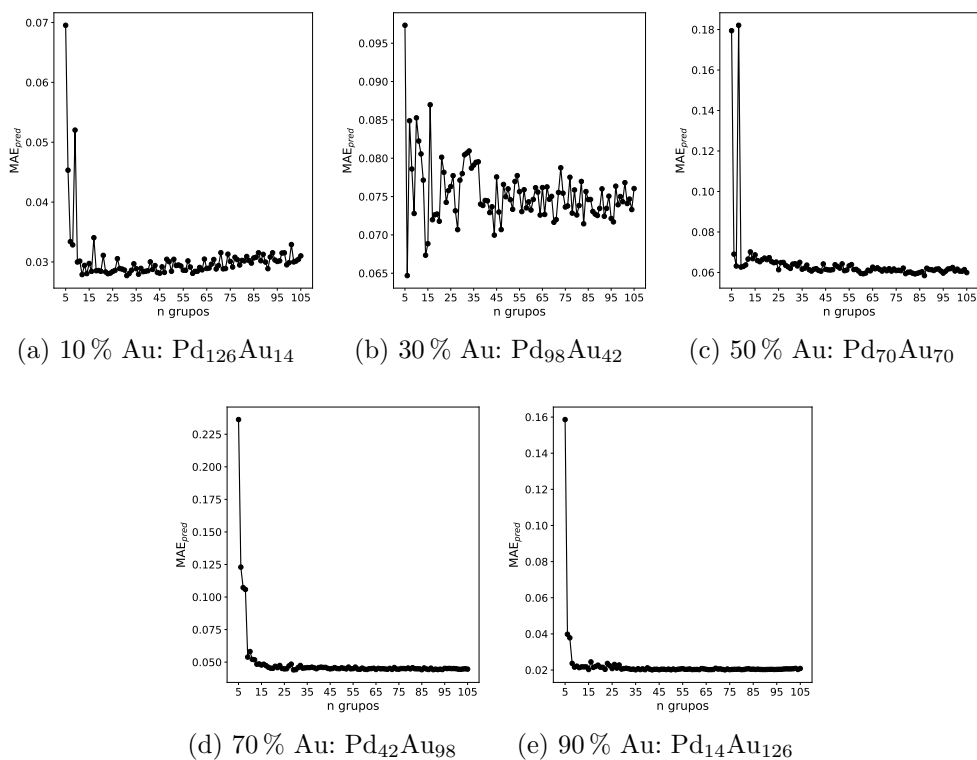


Figura 5.9: Curvas de aprendizaje para PdAu con 140 átomos.

Con el número de grupos ya antes definido, se evaluó la transferibilidad de los parámetros de la energía topológica de un tamaño de n_p pequeño a uno más grande. Es decir, se calcularon los parámetros con la expresión 5.1 utilizando 10 y 35 estructuras centroides para el

ajuste lineal múltiple. En cada concentración y tamaño de np se calculó la energía de mezcla por átomo dada por la ecuación 5.4. Los resultados de la Figura 5.10 muestran diferencias grandes de los valores de los parámetros obtenidos con 10 estructuras centroides si se comparan para las mismas concentraciones y diferentes tamaños de np; en tanto, las diferencias de los parámetros obtenidos con 35 estructuras centroides son menores a los obtenidos con 10 estructuras. Es importante resaltar que los parámetros de la E_{TOP} de casi todas las concentraciones de Au aquí probadas con 338 y 664 átomos son muy similares, mientras que los parámetros de la np con 140 átomos difieren significativamente de los otros dos tamaños. Esto significa que con esta metodología la transferencia de parámetros de la expresión de E_{TOP} es posible, especialmente para np de 338 a 664 átomos y que no es recomendable transferir los parámetros de una np de 140 átomos a una de 338 o 664 átomos.

5.3. RESULTADOS

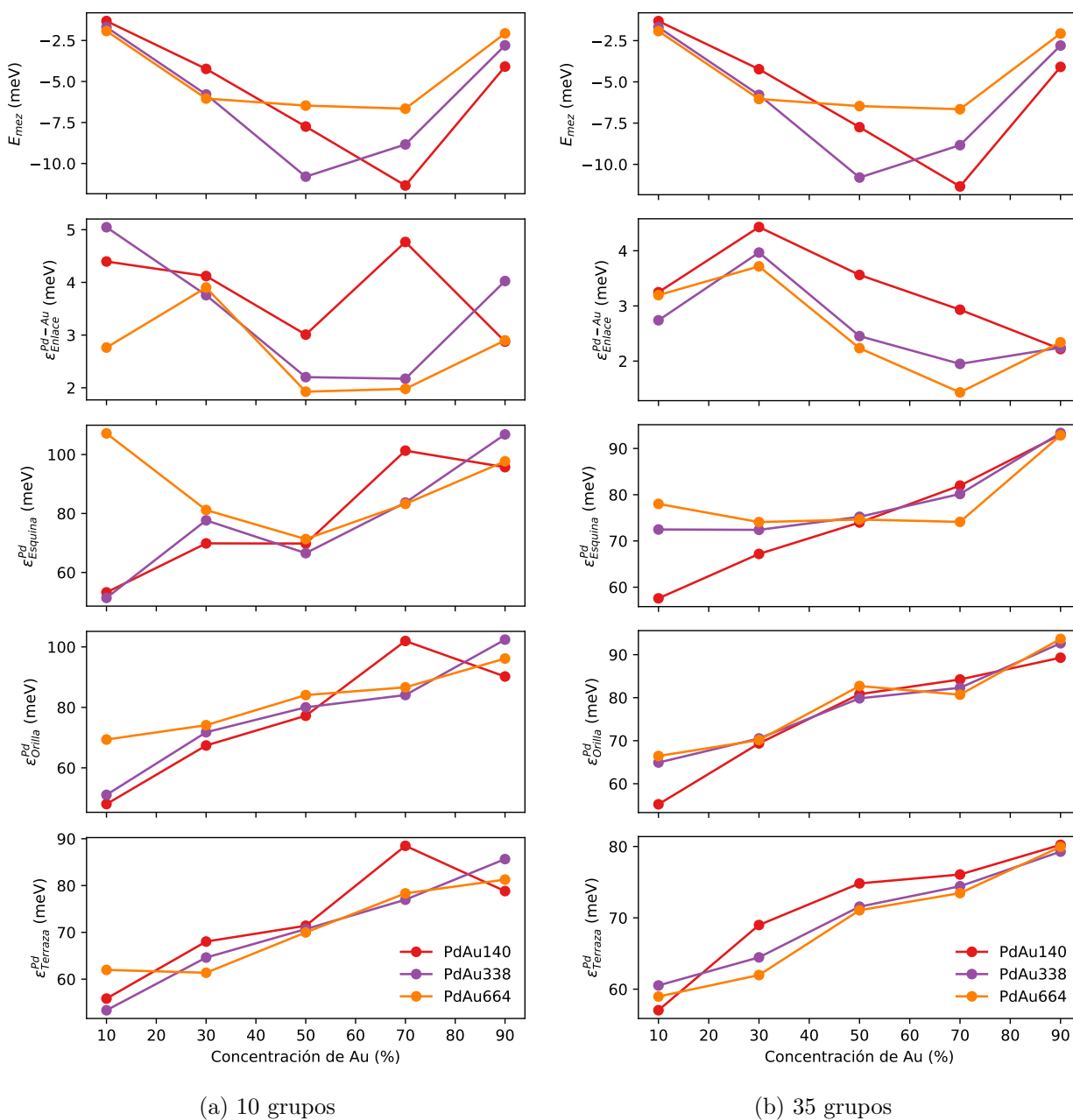


Figura 5.10: Energías de mezcla (E_{mez}) y parámetros de la energía topológica ($\epsilon_{Enlace}^{Pd-Au}$, $\epsilon_{Esquina}^{Au}$, ϵ_{Orilla}^{Au} , $\epsilon_{Terraza}^{Au}$.) en función de la concentración de la nanopartícula de $Pd_{N-y}Au_y$ con $N=140, 338$ y 664 átomos, y $y=10, 30, 50, 70, 90\%$.

5.3.2. Reducción del número de estructuras en la obtención de parámetros de la E_{TOP}

En la Figura 5.11a se reporta un ejemplo en el cual se seleccionaron aleatoriamente veinte veces 10 estructuras y se calcularon los parámetros de la E_{TOP} , esta figura muestra la variación de los valores de los parámetros, ninguna repetición genera los mismos valores. Mientras que en la Figura 5.11b se presenta la variación del MAE_{pred} con respecto a cada repetición, aunque los MAEs no son grandes, las diferencias entre repeticiones son significativas. Esta estrategia donde se propone hacer una selección aleatoria de estructuras para obtener los parámetros de la energía topológica, no fue la mejor, pues no se tiene control de las estructuras, en consecuencia no hay reproducibilidad de resultados.

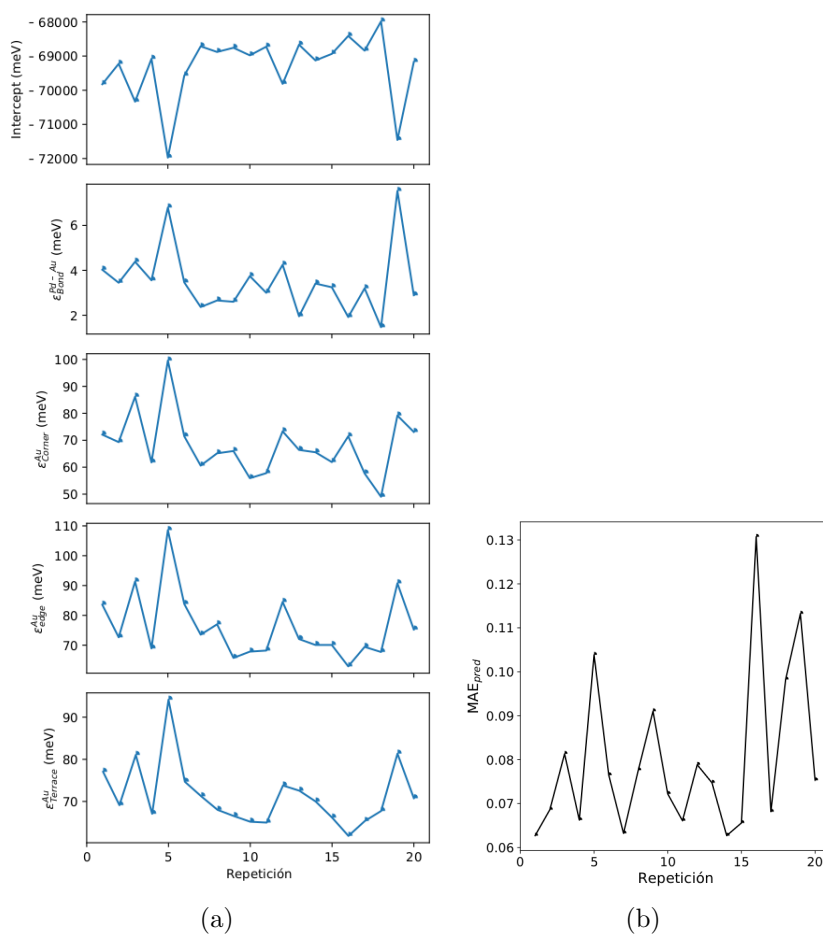
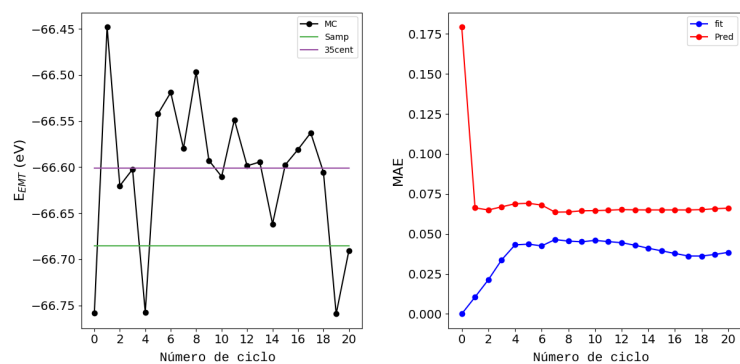


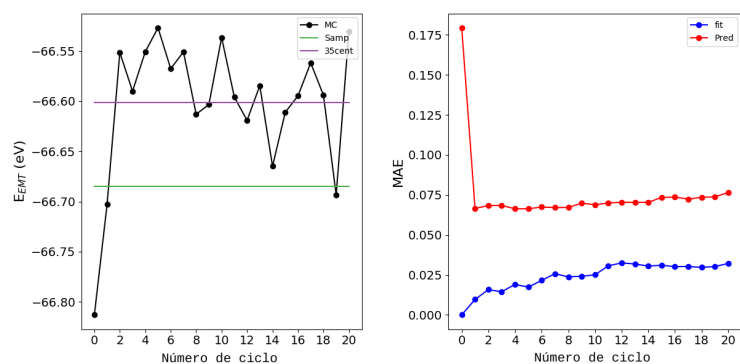
Figura 5.11: (a) Valores de los parámetros para cada repetición de la selección aleatoria de 10 estructuras de entre todo el muestreo para la composición 50% de Au. (b) Valor del MAE_{pred} de acuerdo a cada selección aleatoria.

Otra estrategia plantea adicionar una, dos y tres estructuras consecutivamente conforme se obtienen nuevos conjuntos de estructuras con el método E_{TOP} . Los resultados de estas pruebas se muestran en la Figura 5.12. En todos los casos se observa que ninguna estrategia genera estructuras con energía menor a aquella que se obtiene después de ejecutar el código E_{TOP} con los parámetros resultantes del ajuste de cinco estructuras centroides (energía representada como ciclo cero), sólo el caso en el que se añade una estructura es el que iguala en un par de casos la energía EMT de la estructura del ciclo cero, que inclusive es menor que la energía EMT del mínimo global del muestreo, identificado con una línea verde, y del mínimo obtenido después de correr el método E_{TOP} con los parámetros del ajuste con 35 estructuras centroides.

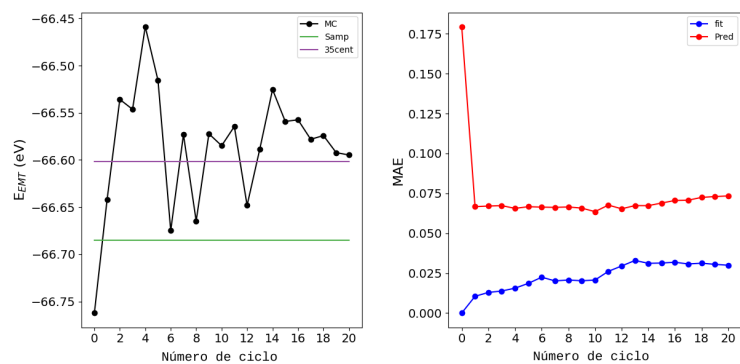
5.3. RESULTADOS



(a) 1 estructura más por ciclo (b) 1 estructura más por ciclo



(c) 2 estructuras más por ciclo (d) 2 estructuras más por ciclo



(e) 3 estructuras más por ciclo (f) 3 estructuras más por ciclo

Figura 5.12: Gráficas del cambio de la E_{EMT} al agregar estructuras a las cinco estructuras más cercanas a los centroides y de MAEs para $\text{Pd}_{70}\text{Au}_{70}$. Energías EMT más bajas de MC (cada repetición), Samp (la muestra), 35cent (de correr un MC usando los parámetros resultantes de hacer el ajuste lineal múltiple con las 35 estructuras centroides).

5.3.3. Análisis de interacciones no covalentes

Se obtuvo la estructura con la energía EMT más baja un la muestra de 6250 estructuras de PdAu con 140 átomos y una composición del 50 % de Au, es decir Pd₇₀Au₇₀, correspondiente al punto negro en la Figura 5.4c. Esta estructura fue optimizada con el funcional PBE y una energía de corte igual a 280 eV. Con fines de comparación, se optimizó una superficie de Au de 3x3x4 capas con el mismo funcional y energía de corte que se usaron en la optimización de la nanopartícula. Con ambos sistemas optimizados, se usó el método de interacciones no covalentes para identificar el tipo de interacciones presentes, los resultados se muestran en la Figura 5.13. Para la nanopartícula se observa predominancia de isosuperficies de color verde correspondientes a interacciones tipo vdW. A simple vista no existe diferencia entre las isosuperficies de los átomos de Au-Au, Pd-Pd y Pd-Au, pero las isosuperficies de los átomos de las orillas y las esquinas si muestran diferencia con respecto a las de las terrazas, ya que las primeras se muestran ligeramente más repulsivas que las últimas. En la superficie de Au(111), las isosuperficies del NCI obtenidas son diferentes a las observadas en la nanopartícula, en el sentido de que tienen un color distinto que hace pensar que la interacción predominante entre los átomos no es de tipo vdW, pero que está presente.

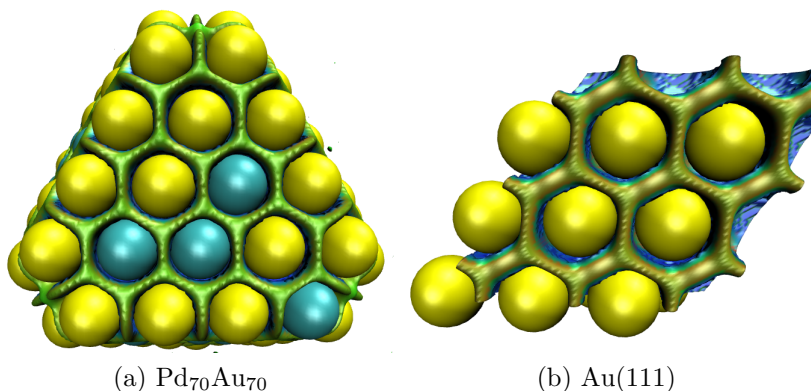


Figura 5.13: Análisis NCI. (a) Estructura de la np de Pd₇₀Au₇₀ con la energía EMT más baja de la muestra optimizada con el funcional de xc PBE. (b) Superficie de Au(111). La isosuperficie fue hecha con un valor de s igual a 0.71 u.a.

En síntesis, se obtuvo una muestra de 6250 arreglos atómicos de nanopartículas de PdAu para diferentes concentraciones. Además, se propuso una metodología para evaluar la transferibilidad de los parámetros obtenidos con el método E_{TOP} y técnicas de aprendizaje auto-

matizado. Con esta metodología se encontró transferibilidad de los parámetros de la energía topológica de nanopartículas de PdAu de 338 a 664 átomos. También se propuso una serie de estrategias a seguir, para reducir el número estructuras y cálculos EMT necesarios para hacer el ajuste lineal múltiple y obtener los parámetros de la energía topológica. Además, se realizó un análisis NCI de la superficie de Au(111) y de una cara (111) de la nanopartícula donde se encontró que las interacciones de vdW tienen mayor presencia en la nanopartícula que en la superficie. Por lo que es importante considerar en el estudio teórico de estos sistemas, funcionales de intercambio y correlación que contengan correcciones de dispersión.

Como trabajo a futuro se considera necesario desarrollar nuevas estrategias, así como plantear nuevas opciones que permitan reducir el número de cálculos TFD en la determinación de la estructura más estable. De esta manera, estas estrategias podrían usarse para determinar estructuras de nanopartículas de CuZn, las cuales son utilizadas como catalizadores en la síntesis de metanol a partir de H_2 , CO y CO_2 . Dado que el metanol es considerado el combustible del futuro y que el CO_2 se considera relacionado con el cambio climático, las nanopartículas de CuZn contribuirían a la solución de estos problemas.

Capítulo 6

Conclusiones generales y perspectivas

A lo largo de este trabajo se estudiaron diversos sistemas en los cuales se evaluó la importancia de las interacciones de largo alcance e identificaron el tipo de interacciones presentes, a continuación se muestran las conclusiones generales de cada uno de estos sistemas. En el primer caso, se evaluó el desempeño de funcionales de intercambio y correlación que incorporan interacciones de vdW en propiedades de bulto y superficie, para una serie de metales de importancia en catálisis heterogénea. De acuerdo con los resultados, se puede concluir que la descripción de estos sistemas depende considerablemente de la aproximación semilocal al funcional vdW-DF seleccionada. Aunque estos funcionales suelen tener correcciones para describir efectos de dispersión para las interacciones de largo alcance, se observó que estas correcciones también son importantes para describir interacciones de corto alcance. Se encontró que el funcional C09_x-vdW reproduce mejor los valores experimentales de las propiedades estudiadas, contrario al funcional vdW-DF2 que predice los valores más alejados de los experimentales. Es importante resaltar que el presente trabajo representa una aportación en el estudio de metales de transición al probar funcionales con interacciones de vdW y reportar valores de energías cohesivas para los funcionales BEEF-vdW y C09_x-vdW.

Se describió el proceso de adsorción del etilenglicol en la superficie de Au(111) con los funcionales C09_x-vdW y BEEF-vdW; se identificó que la interacción principal es un contacto del átomo de oxígeno de esta molécula con Au(111). También se analizó la adsorción de dos y tres moléculas de HOCH₂CH₂O en la superficie de Au(111). Para estos sistemas se observó que los valores de las energías de adsorción indican que es posible la formación de

monocapas. Además, con las trayectorias de enlace identificadas con AIM, se encontró que las moléculas interactúan con la superficie mediante los átomos de hidrógeno y oxígeno por fuerzas de vdW, mientras que las moléculas se mantienen unidas entre sí debido a enlaces de hidrógeno muy fuertes, que están en el límite de enlaces covalentes. Por otra parte, el índice de interacciones no covalentes demuestra que a medida que se incrementa el número de moléculas en la superficie, la interacción predominante en la interfase es de tipo vdW. Por otro lado, se encontró que el funcional C09_x-vdW tiende a predecir un número mayor de interacciones con distancias más cortas que BEEF-vdW y que a mayor grado de cobertura, las energías de adsorción obtenidas con ambos funcionales difieren más entre ellas.

En cuanto a la adsorción de imidacloprid en grafeno, IMI-(^{2OH}Grap), se observó que el IMI se desprotona en el grafeno funcionalizado con dos grupo OH, lo cual sugiere un proceso de descomposición. Al adsorber el IMI sobre el grafeno funcionalizado con un OH se detectaron principalmente interacciones C-H···O, O-H···Cl y O···C. Este último sistema obtenido con el funcional BEEF-vdW fue optimizado con el modelo finito y se calculó una energía de interacción mayor que aquella obtenida por los otros modelos de grafeno funcionalizados con los grupos CO, COOH, O y OH, lo que demostró que considerar condiciones periódicas es importante en la descripción de este sistema.

La última parte de esta tesis consistió en plantear una estrategia de acoplamiento del método E_{TOP} y técnicas de aprendizaje automatizado supervisado y no supervisado para determinar estructuras de nanopartículas bimetalicas. Como resultados, se logró obtener un conjunto de muestras representativas compuestas por 6250 estructuras para nanopartícula de PdAu con 140, 332 y 664 átomos y las composiciones: 10, 30, 50, 70 y 90 % de Au. Mediante los métodos de agrupamiento y regresión lineal múltiple, se encontró que es posible hacer la transferencia de parámetros de la energía topológica, entre las nanopartículas de PdAu con 338 a 664 átomos en las composiciones 30, 50 y 70 % de Au. También se encontró que el Pd contribuye a que las fuerzas predominantes entre los átomos de una cara de la nanopartícula Pd₇₀Au₇₀ sean de tipo vdW, esto de acuerdo con el análisis NCI.

Como perspectivas, se plantea continuar el estudio de adsorción del EG en Au(111) enfocado en la descomposición del EG para proponer un conjunto de reacciones que muestren el proceso. Respecto al imidacloprid en grafeno, se considera importante estudiar y verificar

si ocurre un proceso de descomposición de la molécula una vez que se desprotona el IMI. En tanto, para la determinación de nanopartículas, se sugiere generar nuevas propuestas en las que el aprendizaje automatizado permita determinar estructuras de nanopartículas bimetalicas con un menor costo computacional y el mismo nivel de exactitud que TFD, así como el refinamiento de las propuestas ya planteadas. Una vez propuesta esta metodología se podría estudiar la adsorción de moléculas orgánicas sobre nanopartículas, o bien, determinar estructuras de nanopartículas con aplicaciones en catálisis heterogénea.



Bibliografía

- [1] L. Newton, T. Slater, N. Clark y A. Vijayaraghavan. Self assembled monolayers (SAM's) on metallic surfaces (gold and graphene) for electronic applications. *J. Mater. Chem. C.*, 1:376, 2013.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57, 1982.
- [3] G. Binnig y H. Rohrer. In touch with atoms. *Rev. Mod. Phys.*, 71:S324, 1999.
- [4] D.S. Sholl y J.A. Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. John Sons. Inc., Canadá, 2009.
- [5] W. Koch y M. C. Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. 2da ed. Wiley-VCH, República Federal de Alemania, 2001.
- [6] R. Ferrando. *Frontiers of nanosciences, volume 10: structure and properties of nanoalloys, capítulo 4*. Elsevier Ltd., Reino Unido, 2016.
- [7] J. K. Nørskov, F. Studt, F. Abild-Pedersen y T. Bligaard. *Fundamental concepts in heterogeneous catalysis*. John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos de América, 2014.
- [8] A. Nilsson, L. G.M. Pettersson y J. K. Nørskov. *Chemical bonding at surfaces and interfaces*. Elsevier B.V., Ámsterdam, 2008.
- [9] J. J. Rehr, E. Zaremba y W. Kohn. van der Waals forces in the noble metals. *Phys. Rev. B.*, 12(6):2062, 1975.

- [10] D. D. Richardson y J. Mahanty. van der Waals contribution to the binding energy of noble metals. *J. Phys. C.*, 10:3971, 1977.
- [11] J. Klimeš, D. R. Bowler y A. Michaelides. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 22(022201):1, 2010.
- [12] D. R. Bowler y A. Michaelides J. Klimeš. van der Waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B.*, 83:1, 2011.
- [13] J. Klimeš y A. Michaelides. Perspective: advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 137(120901):1, 2012.
- [14] A. Tkatchenko y M. Scheffler. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys. Rev. Lett.*, 102:073005, 2009.
- [15] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich y H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 132:154104, 2010.
- [16] A. Tkatchenko, L. Romaner, O. T. Hofmann, E. Zojer, C. Ambrosch-Draxl y M. Scheffler. van der Waals interactions between organic adsorbates and a organic/inorganic interfaces. *MRS BULLETIN*, 35:435, 2010.
- [17] J. P. Perdew y K. Schmidt. Jacob's Ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conf. Proc.*, 577(1):1, 2001.
- [18] W-K. Li, G-D. Zhou y T. C. W. Mak. *Advanced structural inorganic chemistry*. Oxford University Press Inc, Nueva York, 2008.
- [19] A. D. Becke. Real-space post-Hartree-Fock correlation models. *J. Chem. Phys.*, 122:064101, 2005.
- [20] A. D. Becke y E. R. Johnson. Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction. *J. Chem. Phys.*, 122:154104, 2005.

- [21] E. R. Johnson y A.D. Becke. A post-Hartree–Fock model of intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 122:024101, 2005.
- [22] A. D. Becke y E. R. Johnson. A density-functional model of the dispersion interaction. *J. Chem. Phys.*, 122:154101, 2005.
- [23] A. D. Becke y E. R. Johnson. Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction revisited. *J. Chem. Phys.*, 127:154108, 2007.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [25] J. P. Perdew y W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B.*, 33:8800, 1986.
- [26] J. P. Perdew y W. Yue. Erratum: accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B.*, 40:3399, 1989.
- [27] E. D. Murray, K. Lee y D. C. Langreth. Investigation of exchange energy density functional accuracy for interacting molecules. *J. Chem. Theory Comput.*, 5:2754, 2009.
- [28] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A.*, 38:3098, 1988.
- [29] J. J. Mortensen, K. Kaasbjerg, S. L. Frederiksen, J. K. Nørskov, J. P. Sethna y K. W. Jacobsen. Bayesian error estimation in density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 95:216401, 2005.
- [30] J. Wellendorff, K. T. Lundgaard, A. Møgelhøj, V. Petzold, D. D. Landis, J. K. Nørskov, T. Bligaard y K. W. Jacobsen. Density functionals for surface science: exchange-correlation model development with Bayesian error estimation. *Phys. Rev. B.*, 85:235149, 2012.
- [31] E. H. Lieb y S. Oxford. Improved lower bound on the indirect Coulomb energy. *Int. J. Quantum Chem.*, 19:427, 1981.

- [32] M. Seidl, S. Vuckovic y P. Gori-Giorgi. Challenging the Lieb-Oxford bound in a systematic way. *Mol. Phys.*, 114:1076, 2016.
- [33] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin. *Solid state physics*. Saunders College, Estados Unidos de América, 1976.
- [34] E. Kaxiras. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge University Press, Reino Unido, 2003.
- [35] J. J. Mortensen, L. B. Hansen y K. W. Jacobsen. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method. *Phys. Rev. B.*, 71(3):035109, 2005.
- [36] J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. Mortensen, J. Chen, M. Dulak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H. Hansen, H. Kristoffersen, M. Kuisma, A. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungber, O. Lopez-Acevedo, P. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G. Tritsarlis, M. Vanin, M. Walter, B. Hammer, H. Häkkinen, G. Madsen, R. Nieminen, J. Nørskov, M. Puska, T. Rantala, J. Schiøtz, K. Thygesen y K. Jacobsen. Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 22:253202, 2010.
- [37] P. J. Hasnip, K. Refson, M. I. J. Probert, J. R. Yates, S. J. Clark y C. J. Pickard. Density functional theory in the solid state. *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 372:20130270, 2014.
- [38] N. Troullier y J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B.*, 43(3):1993, 1991.
- [39] G. Kresse y D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.*, 59:1758, 1999.
- [40] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953, 1994.
- [41] P. E. Blöchl, C. J. Först y J. Schimpl. Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions. *Bull. Mater. Sci.*, 26(1):33, 2003.

- [42] K. Doll y N. M. Harrison. Chlorine adsorption on the Cu(111) surface. *Chemical Physics Letters*, 317:282, 2000.
- [43] R. L. Johnston. *Atomic and molecular clusters*. Taylor & Francis, Londres, 2002.
- [44] Kurt W. Kolasinski. *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. 2da ed. Jhon Wiley & Sons, Ltd, Gran Bretaña, 2008.
- [45] F. Giustino. *Materials modelling using density functional theory: Properties and predictions*. Oxford University Press, Oxford, 2014.
- [46] W. Kohn y L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [47] J. P. Perdew y A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B.*, 23:5048, 1981.
- [48] S. H. Vosko, L. Wilk y M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58:1200, 1980.
- [49] P. Janthon, S. M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul y F. Illas. Establishing the accuracy of broadly used density functionals in describing bulk properties of transition metals. *J. Chem. Theory Comput.*, 9:1631, 2013.
- [50] P. Janthon, S. Luo, Sijie, S.M Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, D. G. Truhlar y F. Illas. Bulk properties of transition metals: a challenge for the design of universal density functionals. *J. Chem. Theory Comput.*, 10:3832, 2014.
- [51] B. Liu, L. Cheng, L. Curtiss y J. Greeley. Effects of van der Waals density functional corrections on trends in furfural adsorption and hydrogenation on close-packed transition metal surfaces. *Surf. Sci.*, 622:51, 2014.
- [52] J. Park, B. D. Yu y S. Hong. Van der Waals density functional theory study for bulk solids with BCC, FCC, and diamond structures. *Curr. Appl. Phys.*, 15:885, 2015.

- [53] B. Hammer, L. B. Hansen y J. K. Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B.*, 59:7413, 1999.
- [54] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou y K. Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100:136406, 2008.
- [55] J. P. Perdew y Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B.*, 45:13244, 1992.
- [56] R. Peverati, Y. Zhao y D. G. Truhlar. Generalized gradient approximation that recovers the second-order density-gradient expansion with optimized across-the-board performance. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2:1991, 2011.
- [57] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov y G. E. Scuseria. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.*, 91:146401, 2003.
- [58] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, L. A. Constantin y J. Sun. Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry. *Phys. Rev. Lett.*, 103:026403, 2009.
- [59] Y. Zhao y D. G. Truhlar, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Phys.*, 125:194101, 2006.
- [60] C. Adamo y V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110:6158, 1999.
- [61] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [62] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov y G. E. Scuseria. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *J. Chem. Phys.*, 125:224106, 2006.

- [63] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Perdew, Burke, and Ernzerhof reply:. *Phys. Rev. Lett.*, 80:891, 1998.
- [64] V. R. Cooper. van der Waals density functional: an appropriate exchange functional. *Phys. Rev. B.*, 81:161104(R), 2010.
- [65] K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist y D. C. Langreth. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Phys. Rev. B*, 82:081101(R), 2010.
- [66] S. R. Bahn y K. W. Jacobsen. An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code. *Comput. Sci. Eng.*, 4:56, 2002.
- [67] H. J. Monkhorst y J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.*, 13:5188, 1976.
- [68] F. Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, 71:809, 1947.
- [69] C. Solis Calero. *Estudio DFT de la reactividad sobre superficies aminofosfolipídicas. Mecanismos de reacciones relacionadas con la generación de productos de glicación avanzada (AGEs)*. Tesis de Doctorado, Universitat de les Illes Balears, Palma de Mallorca, 2013.
- [70] B. Delley. *Modern density functional theory: a tool for chemistry, theoretical and computational chemistry*. Vol. 2, Elsevier, 1995.
- [71] J. C. Boettger. Nonconvergence of surface energies obtained from thin-film calculations. *Phys. Rev. B.*, 49:16798, 1994.
- [72] M. Hebbache y M. Zemzemi. Ab initio study of high-pressure behavior of a low compressibility metal and a hard material: osmium and diamond. *Phys. Rev. B.*, 70:224107, 2004.
- [73] V. Fiorentini and M. Methfessel. Extracting convergent surface energies from slab calculations. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 8:6525, 1996.
- [74] E. Londero y E. Schröder. Vanadium pentoxide (V_2O_5): a van der Waals density functional study. *Computer Physics Communications*, 182:1805, 2011.

- [75] K. Lejaeghere, V. V. Speybroeck, G. V. Oost y S. Cottenier. Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: an overview by means of the ground-state elemental crystals. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 39:1, 2014.
- [76] K. Berland y P. Hyldgaard. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional. *Phys. Rev. B.*, 89:035412, 2014.
- [77] L. Schimka, J. Harl y G. Kresse. Improved hybrid functional for solids: the HSEsol functional. *J. Chem. Phys.*, 134(2):024116, 2011.
- [78] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedama y A. K. Niessen. *Cohesion in Metals*. North-Holland, Amsterdam, 1998.
- [79] W. Liu, A. Tkatchenko y M. Scheffler. Modeling adsorption and reactions of organic molecules at metal surfaces. *Accounts of Chemical Research.*, 47:3369, 2014.
- [80] R. F. W. Bader. *Atoms in molecules: a quantum theory. International series of monographs on chemistry 22*. Oxford Science Publications, Oxford, 1990.
- [81] R. F. W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.*, 91:893, 1991.
- [82] C. F. Matta y R. J. Boyd. *In the quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*. Wiley-VCH, Nueva York, 2007.
- [83] R. F. W. Bader y H. Essén. The characterization of atomic interactions. *J. Chem. Phys.*, 80:1943, 1984.
- [84] R. Parthasarathi, V. Subramanian y N. Sathyamurthy. Hydrogen bonding without borders: an atoms-in-molecules perspective. *J. Phys. Chem. A.*, 110:3349, 2006.
- [85] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen y W. Yang. Revealing noncovalent interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:6498, 2010.

- [86] J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J-P. Piquemal, D. N. Beratan y W. Yang. NCIPLOT: a program for plotting noncovalent interaction regions. *J. Chem. Theory Comput.*, 7:625, 2011.
- [87] A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson y J. Contreras-García. Revealing non-covalent interactions in solids: NCI plots revisited. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:12165, 2012.
- [88] A. Otero-de-la-Roza, M.A. Blanco, A. M. Pendás y V. Luaña. Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. *Computer Physics Communications*, 180:157, 2009.
- [89] A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson y V. Luaña. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Computer Physics Communications*, 185:1007, 2014.
- [90] R. Hernández-Esparza, S-M. Mejía-Chica, A. D. Zapata-Escobar, A. Guevara-García, A. Martínez-Melchor, J-M. Hernández-Pérez, R. Vargas y J. Garza. Grid-based algorithm to search critical points, in the electron density, accelerated by graphics processing units. *J. Comput. Chem.*, 35:2272, 2014.
- [91] R. Hernández-Esparza, A. Vázquez-Mayagoitia, L-A. Soriano-Agueda, R. Vargas, Rubicelia y J. Garza. Gpus as boosters to analyze scalar and vector fields in quantum chemistry. *Int J Quantum Chem.*, 119:e25671, 2019.
- [92] M. Petri, D. M. Kolba, U. Memmert y H. Meyer. Adsorption of PEG on Au(111) single-crystal electrodes and its influence on copper deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 151:C793, 2004.
- [93] L.-H. Li, S. Yau y W.-P. Dow. In situ STM imaging of polyethylene glycol adsorbed on an Au(111) electrode in pH 3. *Electrochem. Commun.*, 70:1, 2016.
- [94] A. Méndez, L.E. Moron, L. Ortiz-Frade, Y. Meas, R. Ortega-Borges y G. Trejo. Thermodynamic studies of PEG (Mw 20,000) adsorption onto a polycrystalline gold electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 158:1, 2011.

- [95] O. Skoplyak, M.A. Barteau y J.G. Chen. Reforming of oxygenates for h₂ production: correlating reactivity of ethylene glycol and ethanol on pt(111) and ni/pt(111) with surface d-band center. *J. Phys. Chem. B.*, 110:1686, 2006.
- [96] O. Skoplyak, M.A. Barteau y J.G. Chen. Ethanol and ethylene glycol on Ni/Pt(111) bimetallic surfaces: a DFT and HREELS study. *Surf. Sci.*, 602:3578, 2008.
- [97] Cun-Qin Lv, Bo Yang, Xian-Yong Pang, and Gui-Chang Wang. Reaction mechanism of ethylene glycol decomposition on Pt model catalysts: a density functional theory study. *Appl. Surf. Sci.*, 390:1015, 2016.
- [98] P. Jeschke y R. Nauen. Neonicotinoids—from zero to hero in insecticide chemistry. *Pest Management Science.*, 64:1084, 2008.
- [99] A. R. Main, J. V. Headley, K. M. Peru, N. L. Michel, A. J. Cessna, C. A. Morrissey. Widespread use and frequent detection of neonicotinoid insecticides in wetlands of Canada’s prairie pothole region. *PLoS One:e92821*, 9:1, 2014.
- [100] C. A. Morrissey, P. Mineau, J. H. Devries, F. Sanchez-Bayo, M. Liess, M. C. Cavallaro y K. Liber. Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: a review. *Environ. Int.*, 74:291, 2015.
- [101] M. Turabik, N. Oturan, B. Gözmen y M. A. Oturan. Efficient removal of insecticide “imidacloprid” from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21:8387, 2014.
- [102] J. P. Voorhees, B. S. Anderson, B. M. Phillips y R. S. Tjeerdema. Carbon treatment as a method to remove imidacloprid from agriculture runoff. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 99:200, 2017.
- [103] N. Daneshvar, S. Aber, A. Khani y A.R. Khataee. Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system. *J Hazardous Mater.*, 144:47, 2007.

- [104] J. Y. Hu, T. Aizawa, Y. Ookubo, T. Morita y Y. Magara. Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon. *Water Res.*, 32:2593, 1998.
- [105] K. Y. Urbain, E. K. Fodjo, D. Ardjouma, B. Y. Serge, E. S. Aimé, G. B. I. Marc y T. Albert. Removal of imidacloprid using activated carbon produced from ricinodendron heudelotii shells. *Bull Chem Soc Ethiop.*, 31:397, 2017.
- [106] M. Zahoor. Effect of agitation speed on adsorption of imidacloprid on activated carbon. *J Chem Soc Pak.*, 33:305, 2011.
- [107] M. Zahoor y M. Mahramanlioglu. Adsorption of imidacloprid on powdered activated carbon and magnetic activated carbon. *Chem Biochem Eng Q.*, 25:55, 2011.
- [108] P. J. F. Harris, Z. Liu y K. Suenaga. Imaging the atomic structure of activated carbon. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 20:362201, 2008.
- [109] G. Wang, M. A. Van Hove, P. N. Ross y M. I. Baskes. Monte carlo simulations of segregation in pt-ni catalyst nanoparticles. *J. Chem. Phys.*, 122:024706, 2005.
- [110] R. Ferrando, J. Jellinek y R. L. Johnston. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem. Rev.*, 108:845, 2008.
- [111] S. M. Kozlov, G. Kovacs, R. Ferrando y K. M. Neyman. How to determine accurate chemical ordering in several nanometer large bimetallic crystallites from electronic structure calculations. *Chem. Sci.*, 6:3868, 2015.
- [112] I. V. Yudanov y K. M. Neyman. Stabilization of Au at edges of bimetallic PdAu nanocrystallites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:5094, 2010.
- [113] K. W. Jacobsen, J. K. Norskov y M. J. Puska. Interatomic interactions in the effective-medium theory. *Phys. Rev. B.*, 35:7423, 1987.
- [114] K.W. Jacobsen, P. Stoltze y J.K. Nørskov. A semi-empirical effective medium theory for metals and alloys. *Surf. Sci.*, 366:394, 1996.

- [115] S. Raschka. *Python machine learning*. Packt Publishing Ltd., Reino Unido, 2015.
- [116] J. VanderPlas. *Python data science handbook: essential tools for working with data*. O'Reilly Media, Inc., Estados Unidos de América, 2017.
- [117] S. Raschka y V. Mirjalili. *Python machine learning*. 2da ed. Packt Publishing Ltd., Reino Unido, 2017.
- [118] F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, M. Blondel, P. Prettenhofer, R. Weiss, V. Dubourg, J. Vanderplas, A. Passos, D. Cournapeau, M. Brucher, M. Perrot y E. Duchesnay. Scikit-learn: machine learning in Python. *J. Mach. Learn. Res.*, 12:2825, 2011.
- [119] A. H. Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist, I. E Castelli, R. Christensen, M. Dułak, J. Friis, M. N Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D Hermes, P. C Jennings, P. B. Jensen, J. Kermode, J. R Kitchin, E. L. Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. B. Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K. S Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng y K. W Jacobsen. The atomic simulation environment—a python library for working with atoms. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 29:273002, 2017.
- [120] G. Kovacs, S. M. Kozlov y K. M. Neyman. Versatile optimization of chemical ordering in bimetallic nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.*, 121:10803, 2017.
- [121] Steven H. Simon. *The Oxford Solid state Basics*. Oxford University Press, Reino Unido, 2013.
- [122] J. Singleton. *Band theory and electronic properties of solids*. Oxford University Press, Gran Bretaña, 2001.
- [123] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Jhon Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos de América, 1966.

Apéndice A

Conceptos fundamentales para el estudio de materia en estado sólido

A.1. Símetría traslacional

A.1.1. Definiciones

Una **mall**a se define como un conjunto infinito de puntos definidos por sumas de enteros de un conjunto linealmente independiente de vectores primitivos de la celda. De tal manera que una mall

a en tres dimensiones es expresada como:

$$\mathbf{R}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (\text{A.1})$$

Donde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 son vectores primitivos de la mall

a, mientras que n_1 , n_2 y n_3 son números enteros.

También es posible definir una mall

a como un conjunto de vectores donde la suma de dos cualesquiera vectores genera un tercer vector en el conjunto. Una tercera definición de malla la describe como es un conjunto de puntos donde el ambiente de cualquier punto es equivalente al ambiente de cualquier otro punto.

Celda unidad: es una región en el espacio tal que al colocar muchas de estas continuamente se llena todo el espacio y la estructura total es reconstruida. También se puede

entender como la parte elemental de una estructura periódica.

En tanto una **celda unidad primitiva** para un cristal periódico es una unidad que contiene uno y sólo un punto de la malla.

Celda de Wigner-Seitz: es una celda unidad primitiva centrada en un punto de la malla y contiene la simetría total de la malla, esto es, dado un punto de la malla, el conjunto de todos los puntos en el espacio, los cuales están más cercanos a ese punto que cualquier otro punto de la malla constituyen la celda de Wigner-Seitz. La celda es obtenida al seleccionar un punto de la malla, entonces se dibujan líneas a los puntos más cercanos a ese punto y después se trazan líneas perpendiculares que pasan por la mitad de esos vectores.

Estructuras cristalinas con bases: la descripción de objetos con respecto a los puntos de la malla de referencia en la celda unidad se conoce como **base** [121].

A.1.2. Redes en tres dimensiones

Existen 14 tipos de redes en tres dimensiones, estas se encuentran clasificadas en la tabla A.1. La red más simple es la cúbica simple denotada por “P” . Es un cubo que tiene $\frac{1}{8}$ de base en cada una de sus esquinas, por lo tanto la base total será $\frac{1}{8} \times 8 = 1$. Ejemplos de celdas cúbicas son celda unidad tetragonal y la ortorrómbica, la centrada en el cuerpo (*bcc*), centrada en las caras (*fcc*), estas dos últimas se caracterizan por tener ejes ortogonales. En el caso de la *bcc*, también conocida como cúbica -I, se tienen dos puntos en la malla, debido a que se tienen 8 puntos en cada una de las esquinas de la celda y cada punto contribuye con $\frac{1}{8}$ si a esto le sumamos el punto de que está centrado en la celda, entonces tenemos dos puntos de la red ($8 \times \frac{1}{8} + 1$). En la *bcc* el número de coordinación, que es el número de puntos vecinos más cercanos a un punto dado, es igual a 8.

Una celda *fcc* o centrada en las caras (cúbica-F), es una celda cúbica simple con un punto centrado en cada una de sus caras. El número de puntos de la red contenidos en ella son: ocho puntos en cada esquina, de los cuales $\frac{1}{8}$ está dentro de la celda, entonces se tiene $\frac{1}{8} \times 8 = 1$, mientras que por cada cara se tiene un punto y cada uno de ellos contribuye con la mitad a la celda, por lo tanto se tienen $\frac{1}{2} \times 6 = 3$, por lo cual tienen cuatro puntos en la celda ($\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6$).

Una red más es la red de Bravais hexagonal, la cual es un paralelepípedo con $a = b$ y

ángulos $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$.

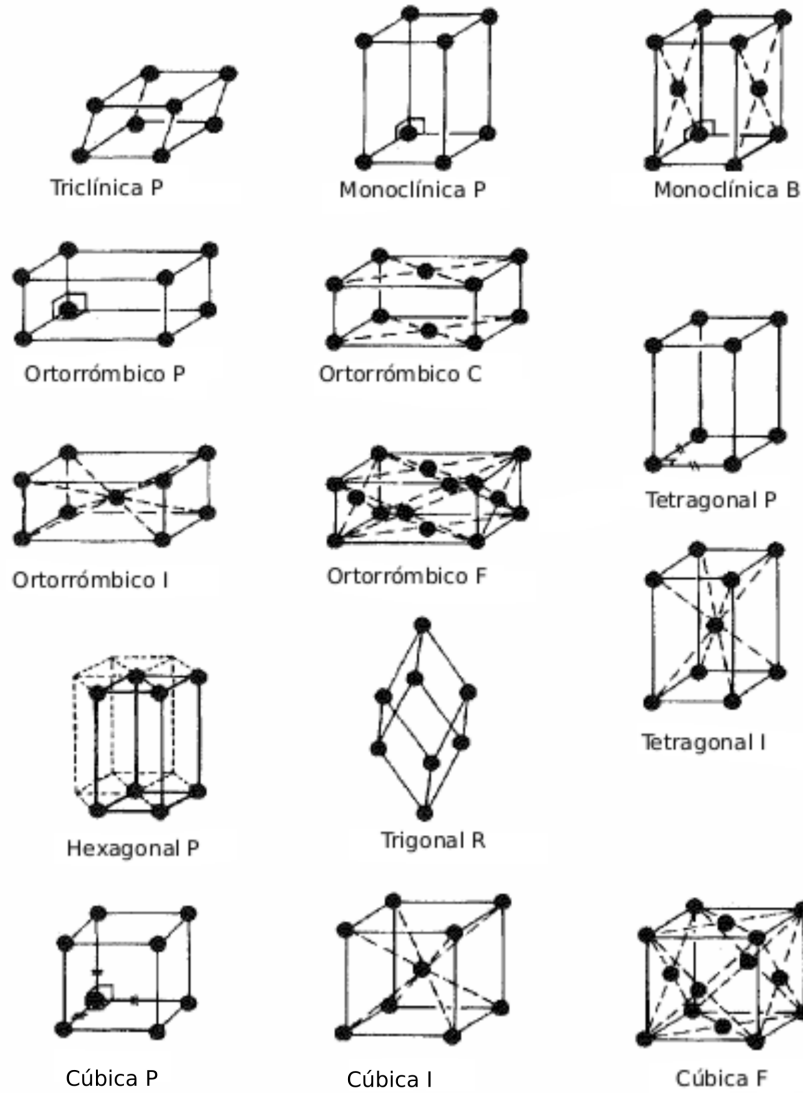


Figura A.1: Redes de Bravais. Modificado de la Ref. [122].

A.1.3. Índices de Miller

Los índices de Miller de un plano en la red son las coordenadas más pequeñas de los vectores normales al plano con respecto a un conjunto específico de vectores primitivos recíprocos [33]. La posición y orientación de un plano cristalino es determinada al dar las coordenadas de tres átomos localizados en el plano. La manera en como se denota la orientación de un plano por medio de índices de Miller se explica a continuación:

A.1. SÍMETRÍA TRASLACIONAL

1. Encontrar las intersecciones de los tres ejes base en términos de las constantes de red.
2. Tomar el recíproco de estos números y reducirlos al entero más pequeño manteniendo la misma relación, el resultado se escribe entre paréntesis: (hkl)

Por ejemplo, para el plano que interseca en 4, 1, 2; los recíprocos son $\frac{1}{4}, 1, \frac{1}{2}$ entonces el índice de Miller es (142) . Si la intersección es infinita, el índice correspondiente es cero. En caso de que el plano corte del lado negativo del eje, el índice se escribe colocando un signo menos arriba del índice: $(h\bar{k}l)$. En la figura A.2 se muestran algunos índices de Miller.

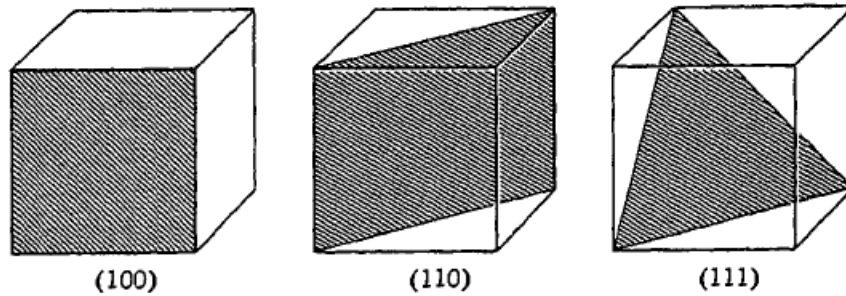


Figura A.2: Algunos de los principales índices de Miller para cristales cúbicos. Tomado de la Ref. [123].

A.1.4. Teorema de Bloch

Los eigenestados ψ del hamiltoniano para una partícula $H = \hbar^2 \nabla^2 / 2m + U(\mathbf{r})$ donde $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ para todo \mathbf{R} en la red de Bravais, se pueden proponer como ondas planas en función de la periodicidad de la red de Bravais:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2})$$

donde

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

Para todo para todo \mathbf{R} en la red de Bravais, siendo el factor de fase que proporciona la periodicidad traslacional en la red de Bravais. El índice n es conocido como índice de la banda y para cada \mathbf{k} se tendrán diferentes eigenestados independientes [33].

A.1.5. Malla recíproca

Como consecuencia de resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas periódicos y proponer que la solución debe satisfacer el teorema de Bloch (ecuación A.2), se tiene que el conjunto de vectores de onda \mathbf{k} que generen la periodicidad de la red de Bravais dada, se conoce como malla recíproca.

La malla recíproca se puede caracterizar como el conjunto de vectores \mathbf{k} que satisface la expresión A.4 para todo \mathbf{R} en la red de Bravais y es generada a partir de los tres vectores primitivos (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3) del espacio real transformándolos de acuerdo con las expresiones de la ecuación A.5.

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) = 1 \quad (\text{A.4})$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \quad (\text{A.5})$$

Estos vectores corresponden a los vectores primitivos recíprocos y satisfacen la condición.

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (\text{A.6})$$

Ahora que ya se tiene definido el espacio recíproco, es posible pasar a un concepto más. **Zona de Brillouin**, esta se define como cualquier celda unidad primitiva del espacio recíproco. Su construcción es muy análoga a la celda de Wigner-Seitz en el espacio real. El punto de partida es el de mayor simetría, el punto $\mathbf{G}=0$. Todos los puntos \mathbf{k} más cercanos a 0 definen la primera zona de Brillouin, mientras que los segundos puntos \mathbf{k} más cercanos a 0 determinan la segunda zona de Brillouin y así sucesivamente. Así la celda de Wigner-Seitz en la malla recíproca corresponde a la primera zona de Brillouin.

Para una malla cúbica simple la primera zona de Brillouin es un cubo, para las mallas fcc y bcc se sabe que la malla recíproca de la malla fcc es una la malla bcc y viceversa. Por lo tanto la zona de Brillouin de la fcc es la forma de la celda de Wigner-Seitz para la bcc.

Apéndice B

Nanopartículas bimetálicas

B.1. Energía de mezcla por átomo

La energía de mezcla por átomo (E_{mix}) permite cuantificar la fuerza del enlace de los metales A y B en las nanopartículas $A_Y B_{Y-N}$. A continuación se muestra como se obtiene la expresión para calcular E_{mix} .

Partiendo de los metales A y B para formar una aleación se tiene



Y considerando que N es el número total de átomos, entonces $N = N_A + N_B$. Por lo cual la energía de mezcla es igual a:

$$E_{mez} = NE(A_{N_A} B_{N_B}) - N_A E(A_N) - N_B E(B_N) \quad (\text{B.2})$$

Para obtener la energía de mezcla por nanopartícula, es necesario dividir la ecuación [B.2](#) por el número de nanopartículas, es decir N de acuerdo con la reacción [B.1](#).

$$E_{mez}^{nanopart} = \frac{1}{N} [NE(A_{N_A} B_{N_B}) - N_A E(A_N) - N_B E(B_N)] \quad (\text{B.3})$$

Por lo tanto, la energía de mezcla por átomo será igual a la expresión [B.3](#) dividida por el número de átomos N .

B.1. ENERGÍA DE MEZCLA POR ÁTOMO

$$E_{mez}^{atom} = \frac{1}{N^2} [NE(A_{N_A} B_{N_B}) - N_A E(A_N) - N_B E(B_N)] \quad (\text{B.4})$$

Las energías de Pd_N y Au_N se obtuvieron de estructuras optimizadas con el potencial EMT.

B.2. Gráficas de los descriptores B12, C16, C17 y C19 de la energía topológica, E_{TOP}

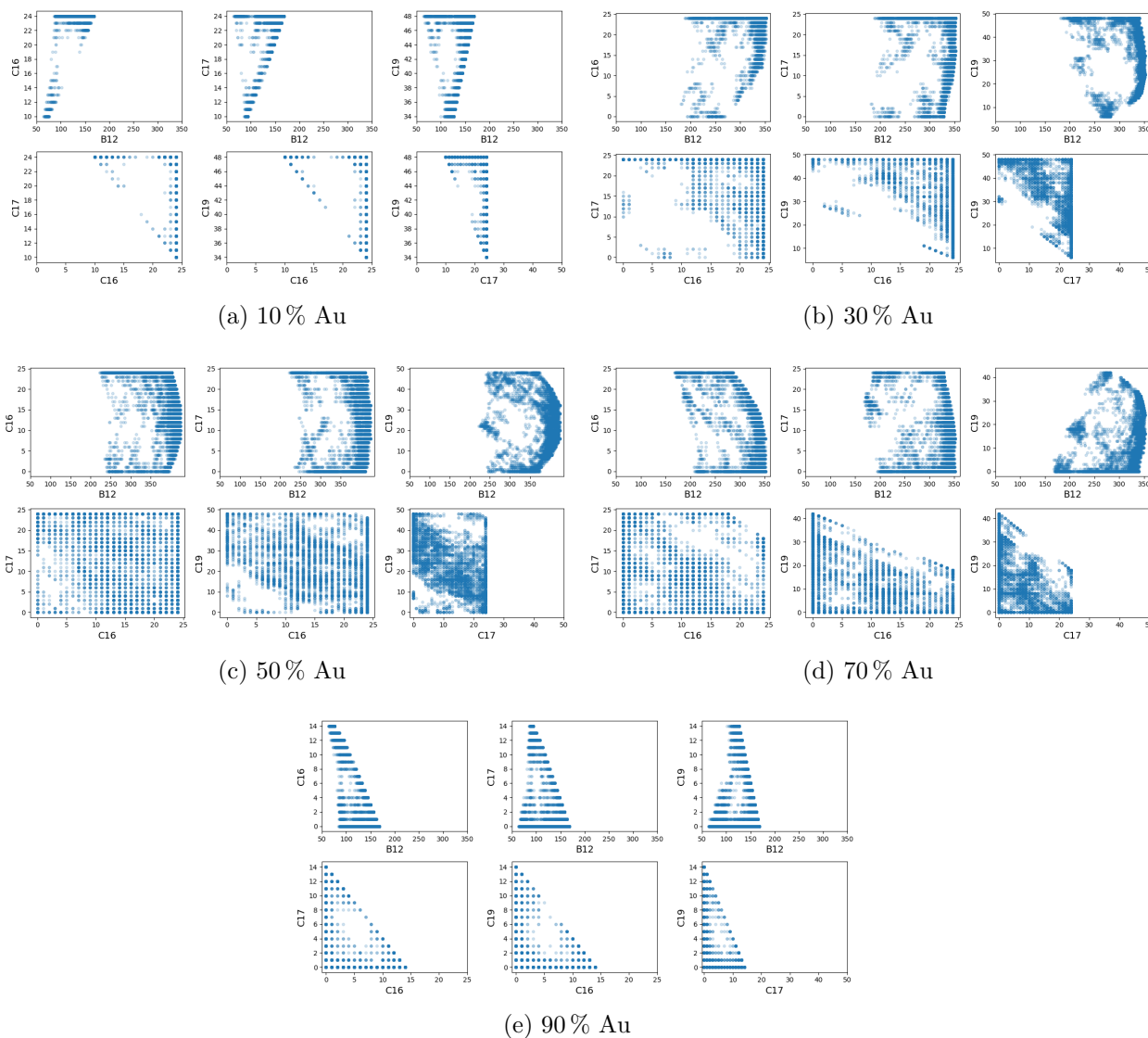


Figura B.1: Descriptores de la energía topológica para PdAu con **140 átomos** y diferentes composiciones de Au. B12 (número de enlaces heteroatomicos con vecinos cercanos), C16 (número de atomos de la especie A en las esquinas), C17 (número de atomos de la especie A en las orillas), C19 (número de atomos de la especie A en las terrazas).

B.2. GRÁFICAS DE LOS DESCRIPTORES B12, C16, C17 Y C19

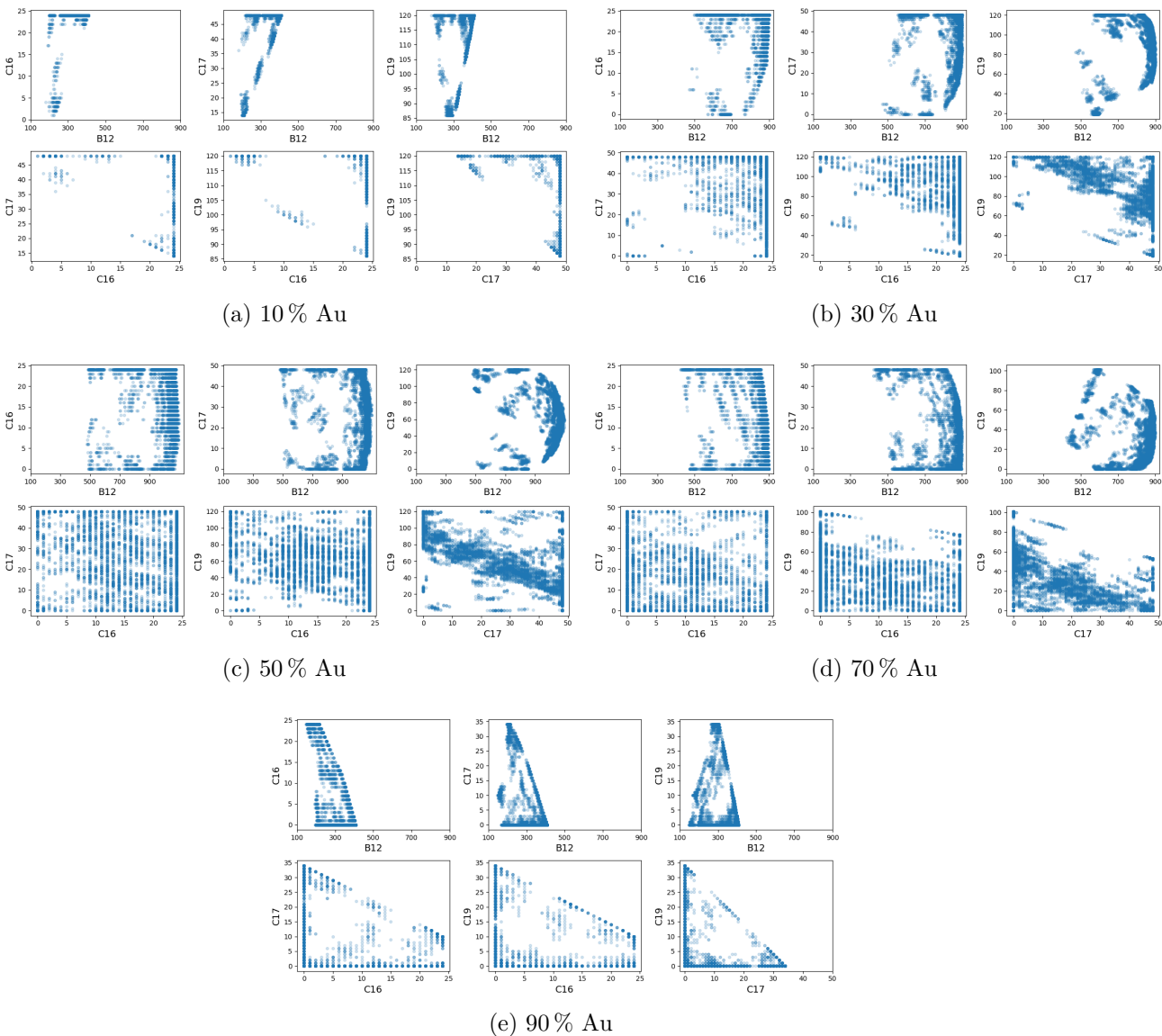


Figura B.2: Descriptores para PdAu con **338 átomos** y diferentes composiciones de Au. B12 (número de enlaces heteroatomicos con vecinos cercanos), C16 (número de átomos de la especie A en las esquinas), C17 (número de átomos de la especie A en las orillas), C19 (número de átomos de la especie A en las terrazas).

B.2. GRÁFICAS DE LOS DESCRIPTORES B12, C16, C17 Y C19

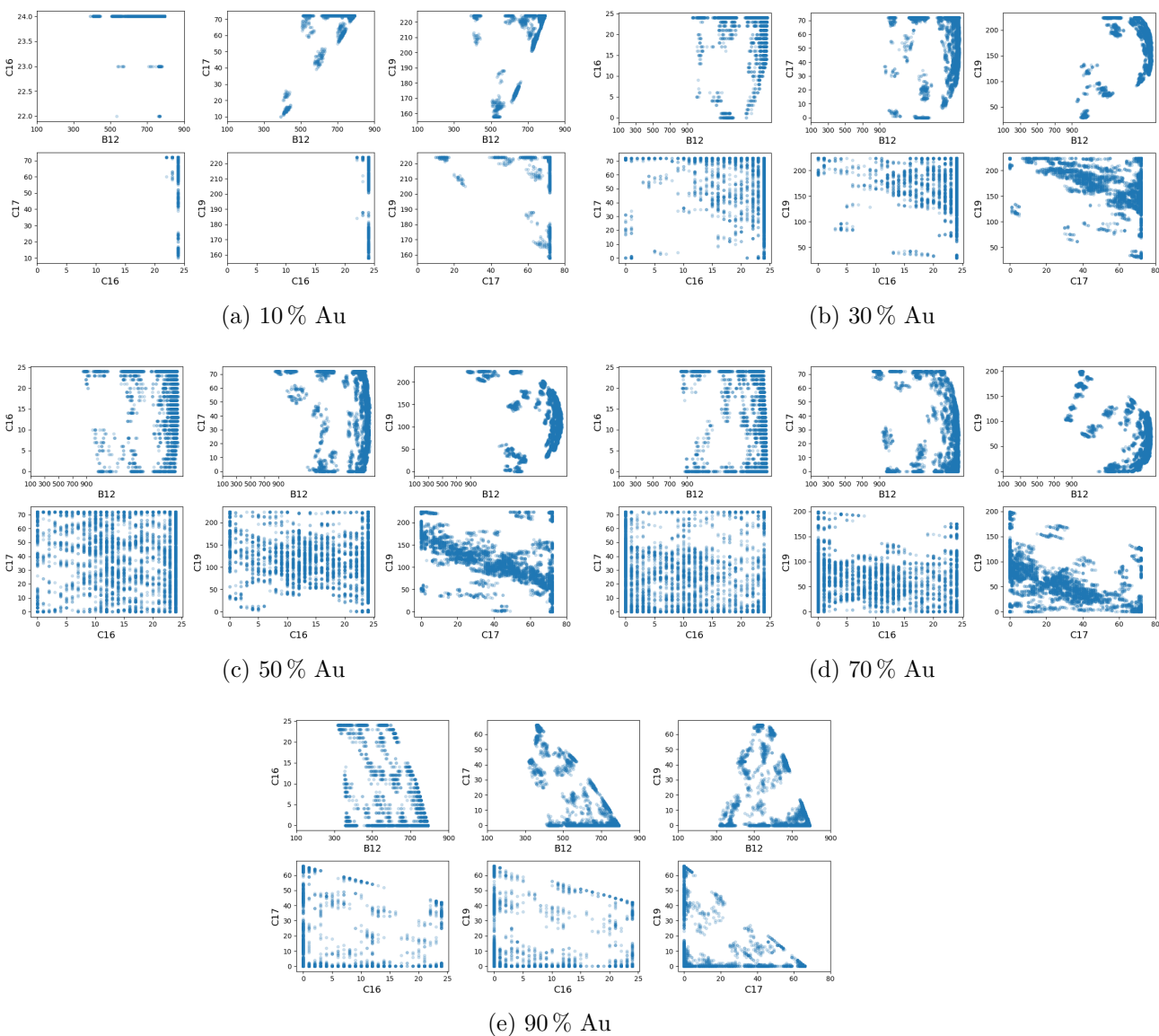


Figura B.3: Descriptores para PdAu con **664 átomos** y diferentes composiciones de Au. B12 (número de enlaces heteroatómicos con vecinos cercanos), C16 (número de átomos de la especie A en las esquinas), C17 (número de átomos de la especie A en las orillas), C19 (número de átomos de la especie A en las terrazas).

Apéndice C

Artículo: van der Waals

**exchange-correlation functionals over
bulk and surface properties of
transition metals**

van der Waals exchange-correlation functionals over bulk and surface properties of transition metals

Joana Avelar¹, Albert Bruix^{2,3}, Jorge Garza¹  and Rubicelia Vargas¹ 

¹ Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col, Vicentina, Iztapalapa, C.P., 09340 Ciudad de México, Mexico

² Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO), Department of Physics and Astronomy, Aarhus University, DK-8000 Aarhus C, Denmark

E-mail: ruvf@xanum.uam.mx

Received 18 February 2019, revised 4 April 2019

Accepted for publication 12 April 2019

Published 20 May 2019



CrossMark

Abstract

The correct description of van der Waals (vdW) interaction forces is required for accurately describing dispersion bonded systems. Several approaches have been proposed to include London dispersion in density functional theory exchange-correlation functionals, where the family of so-called van der Waals (vdW-DF) exchange-correlation functionals have shown a better performance than local or semi local exchange-correlation functionals for describing molecular adsorption on metals. Despite the numerous benchmarks performed with these functionals, their performance in predicting bulk properties of transition metals has hitherto not been investigated in detail. We have therefore tested five vdW-DF exchange-correlation functionals, vdW-DF2, optPBE-vdW, BEEF-vdW, optB88-vdW and C09_x-vdW to assess their performance in the prediction of lattice constants, bulk moduli, cohesive energies and surface energies of bulk Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt and Au (in fcc crystal structure). These transition metals are commonly used for benchmarking density functionals because they are important for applications in catalysis. The results are compared with experimental data and the PBE exchange-correlation functional. We found that both the optB88-vdW and the C09_x-vdW exchange-correlation functionals estimate all properties with high accuracy, in better agreement with experimental data than PBE and other considered vdW functionals. The C09_x-vdW functional clearly outperforms all other exchange-correlation functionals for surface energies for the (1 1 1) termination of different metals. We have also evaluated the interatomic electron density emerging from different functionals, and concluded that the observed differences are a result of the predicted lattice parameter, rather than a direct consequence of the functional form. Plane-wave and real-space grid-based expansions of the electron density are also compared, revealing good agreement between the two approaches for lattice parameters, cohesive energies, and surface energies, but more severe differences in bulk moduli. On the basis of our results, we recommend using the C09_x-vdW for studying bulk properties and surface energies of transition metals.

Keywords: transition metals, exchange-correlation functionals, electronic properties of solids, energy surface of metals, catalysis, vdW interactions

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

³ Present Address: Chair for Theoretical Chemistry and Catalysis Research Center, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching, Germany

1. Introduction

Density functional theory (DFT) [1] has become the working horse of computational chemistry and physics. DFT has had a significant impact in fields such as solid state physics, materials science, and heterogeneous catalysis [2]. For applications in these areas, it is necessary to carry out benchmark studies evaluating the performance of different approximations to the exchange-correlation functional [3] for solid transition metals. Such studies have tested exchange-correlation functionals within almost all rungs of the Jacob ladder proposed by Perdew [4, 5], including (1) local density approximation (LDA) [6–8]. PZ81 [9] and VWN5 [10]. (2) Generalized gradient approximation (GGA) [6–8, 11, 12]. PBE [13], RPBE [14], PBESol [15], PW91 [16], and SOGGA11 [17]. (3) Meta-GGA [11]. TPSS [18], revTPSS [19] and M06-L [20]. (4) Hybrid functionals [11]. PBE0 [21], B3LYP [22], and HSE06 [23]. Within the GGA family of functionals, the PW91 and PBE exchange-correlation functionals yield the best accuracy for lattice constants, cohesive energies, and bulk moduli, for a set of 30 transition metals of 3d, 4d, and 5d series. For the same properties, the TPSS is the most accurate among meta-GGA exchange-correlation functionals, with similar performance as PBE for interatomic distances and cohesive energies, and less accuracy for bulk moduli. Hybrid functionals generally provide moderate accuracy for bulk moduli of transition metals and poor performance for other properties [11].

None of the exchange-correlation functionals outlined in the previous paragraph can accurately describe energetics of solid metals, with errors in cohesive energies ranging approximately from 10% to 30%. Methods that give a good description of vdW interactions are critical for understanding the sparse matter, including bulk solids and surface phenomena, e.g. adsorption. Van der Waals (vdW) forces are considered essential for solid state materials where polarizability plays an important role, and the nonlocal electron-electron correlation is an indispensable ingredient of these forces. Up to a 30% contribution of vdW forces to the cohesive energies has been reported for some metals [8, 24]. It is well-known that local or semi-local exchange-correlation functionals within DFT do not adequately describe these effects. Consequently the development of new exchange-correlation functionals that appropriately account for dispersion contributions is an active research field [25]. Different approaches to improving exchange-correlation functionals by accounting for dispersion have been proposed in the last years. One of the several formulations to include vdW interactions consists in introducing an empirical correction using an atom-pair potential. These formulations generally depend on a fitted parameter with a $-1/R^6$ asymptotic behavior, which corresponds to the non-covalent interaction between spherical particles in the gas phase. Examples of this approach are the corrected functionals suggested by Grimme [26–28] and Tkatchenko–Scheffler [29–31]. In addition to these formulations, there are approximations to the exchange-correlation functional that account for vdW interactions directly via a term that is also a functional of the electron density. These are known as van der

Waals density functionals (vdW-DF) [32–34]. In the vdW-DF approach, people split the correlation energy into two terms; one part belongs to LDA, and the other corresponds to a non-local correlation term. In turn, the GGA provides the exchange contribution to these functionals. For example, the exchange of the revised version of PBE (revPBE) was used in the original formulation of the vdW-DF approach [32]. However, this approximation results in too repulsive interactions at short distances. A higher accuracy version of this functional (vdW-DF2) [34] was designed by using a revised version of Perdew–Wang 86 (PW86) [35, 36] semilocal exchange-correlation functional [35]. Other GGA exchange functionals [37], such as PBESol, Becke86 (B86) [38], Becke86 with modified gradient correction (B86MGC) [39], and Becke88 (B88) [40] have also been tested as exchange functionals coupled with the vdW-DF approximation. The combination with the latter is called optB88-vdW [37]. The recently developed C09_x [41] exchange functional also belongs to the vdW-DF family since Cooper designed this functional within this approach [41]. This functional has been tested for several systems, including the estimation of some properties of transition metals, and provides better results than other vdW-DF exchange functionals [41, 42]. Despite the abundance of studies assessing the accuracy of these functionals for describing molecular adsorption on metals, little is known about their performance regarding bulk properties of transition metals. The aim of this paper is therefore to compare the performance of different vdW-DF functionals (C09_x-vdW, optPBE-vdW [37], BEEF-vdW [43] and vdW-DF2 [34]) for the computation of relevant bulk and surface properties of eight transition metals (Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt and Au), which are typically used in DFT benchmarks and have significant applications in e.g. heterogeneous catalysis. We also include PBE in the comparison, since it has been recognized as the GGA functional offering the best accuracy for bulk properties of transition metals [6, 11].

2. Methodology

2.1. vdW-DF exchange-correlation functionals

In general vdW-DF exchange-correlation functionals can be expressed as

$$E_{xc}^{\text{vdW-DF}} = E_x^{\text{GGA}} + E_c^{\text{LDA}} + E_c^{\text{nl}}, \quad (1)$$

where the correlation contribution is split in LDA and non-local (*nl*) contributions. The exchange GGA functional, is written as

$$E_x^{\text{GGA}} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{unif}}(\rho) F_x(s), \quad (2)$$

where $F_x(s)$ is the enhancement factor which depends on the reduced density gradient s [13],

$$\epsilon_x^{\text{unif}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

and

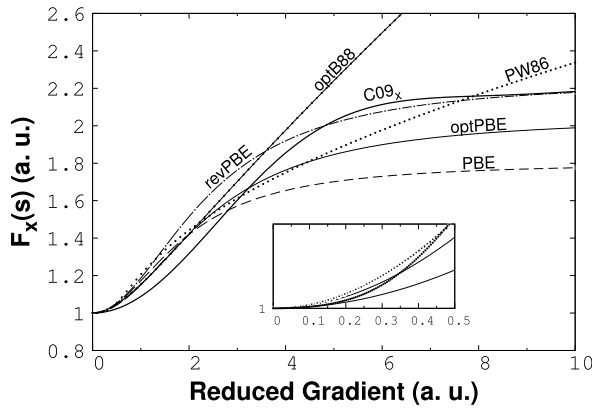


Figure 1. Enhancement factor for PBE, revPBE, optPBE, PW86, optB88, and C09_x exchange functionals.

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})}. \quad (4)$$

For $s = 0$ the enhancement factor must obviously be 1, since the exchange energy of the uniform gas must be recovered. In the original formulation of the vdW-DF approximation, the E_x^{GGA} in equation (9) corresponds to the revPBE exchange functional, where $F_x(s)$ is

$$F_x(s)^{\text{revPBE}} = 1 + \kappa - \kappa / (1 + \mu s^2 / \kappa). \quad (5)$$

The enhancement function for PBE has the same expression, and only differs in the κ value, which is larger for revPBE. An improvement to the original formulation was made by Klimeš *et al* [37] by optimizing an exchange functional, where $F_x(s)$ has the same expression as PBE, but with values (κ and μ) between those characteristic of PBE and revPBE. This semi-empirical approach led to an exchange functional with 94.5268% PBE and the rest of revPBE with $\mu = 0.175\,519$ and $\kappa = 1.048\,04$. The resulting exchange-correlation functional was coined optPBE-vdW and performed remarkably better than the revPBE for the selected benchmark sets. In conclusion, these three exchange functionals (PBE, revPBE, and the intermediate case) share the same shape for the enhancement factor, and the different combinations of μ and κ yield different local behavior, which is shown in figure 1, where the optPBE-vdW enhancement factor lies between PBE and revPBE.

The gradient expansion approximation is expressed differently for the PW86 exchange functional. This functional restores the sum rule in the exchange hole density, where $F_x(s)$ is a numerical nonempirical function fitted to obtain an analytical form as [35, 36]

$$F_x(s)^{\text{PW86}} = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15}. \quad (6)$$

This enhancement factor (presented in figure 1) also differs from those of other functionals presented in this work, mainly in the $s \rightarrow \infty$ limit. In the vdW-DF context, this exchange functional was used as starting point for fitting another PW86 version named PW86R [44].

Another very popular exchange-correlation functional used with vdW-DF is the optB88 [37], which results in the optB88-vdW functional. This functional is an improvement of the B88 [40], whose exchange enhancement factor is written as

$$F_x(s)^{\text{B88}} = 1 + \mu s^2 / (1 + \beta s \operatorname{arcsinh}(cs)). \quad (7)$$

In optB88 the ratio μ/β was modified in order to increase binding, and μ was changed to 0.22 instead the 0.2743 of B88.

For the C09_x exchange functional, the enhancement factor is given by

$$F_x(s) = 1 + \mu s^2 e^{-\alpha s^2} + \kappa (1 - e^{-\alpha s^2/2}), \quad (8)$$

with $\mu = 0.0617$, $\alpha = 0.0483$ and $\kappa = 1.245$. These constants were obtained by a fitting approach to recover the behavior of $F_x(s)$ for small and large values of s . In the $s \rightarrow 0$ limit, this functional exhibits the behavior $F_x(s) = 1 + \kappa(1 + \alpha/2)s^2$, which is quite similar to the behavior presented by PBE and its derivatives. However, F_x for C09_x decreases more rapidly to 1 at low reduced gradient values than for the other exchange functionals analyzed here, which is evident from figure 1 (and its inset). In fact, from $s = 0$ to 5 the enhancement factor associated to C09_x shows significant deviations with respect to all other exchange functionals considered in this work. As we show, these differences lead to an improved description compared to the other exchange functionals when they are coupled with vdW correlation functionals.

The Bayesian error estimation exchange-correlation functional (BEEF) also belongs to the vdW group, but with a different approach. For this functional, the $F_x(s)$ is obtained by its expansion in a basis of M_x Legendre polynomials [43]. The local correlation is chosen to be a linear combination of the PBE correlation functional, the purely local Perdew–Wang LDA correlation and vdW-DF2. This semi-empirical functional was fitted by using Bayesian statistical methods and a large number of datasets related to molecules, surfaces, and solid state materials. The aim was to accurately describe different chemical and physical properties for which vdW interactions play an important role and to estimate the associated error of the resulting approximation to the exchange-correlation functional. In summary, the BEEF-vdW exchange-correlation functional,

$$E_{xc}^{\text{BEEF-vdW}} = \sum_{m=0}^{M_x-1} a_m E_m^{\text{GGA-x}} + \beta_c E_c^{\text{LDA}} + (1 - \beta_c) E_c^{\text{PBE}} + E_c^{\text{nl}}, \quad (9)$$

consists of E_x^{GGA} expanded in Legendre polynomials as well as local, semi-local, and nonlocal correlation functionals. For this functional, none of the constraints typically used for GGA functionals are imposed. For example, the exchange energy of the uniform gas is not recovered and the Lieb–Oxford bound is not necessarily satisfied [45, 46].

2.2. Computational details

All transition metals (Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt and Au) studied in this work exhibit a fcc crystal structure. PBE [13],

BEEF-vdW [43], optPBE-vdW [37], optB88-vdW [37], C09_x-vdW [41] and vdW-DF2 [34] exchange-correlation functionals were tested for all these systems. The GPAW [47, 48] (version 1.0) and ASE [49] (version 3.10) codes were used with the corresponding implementation of these exchange-correlation functionals in Libxc library [50]. The interaction between valence and frozen core electrons was accounted for by using the projector augmented wave (PAW) method (PAW-dataset file in GPAW-setup-0.9.2) [51, 52]. The kinetic energy cutoff for the plane-wave basis set was fixed to 800 eV, and the integration over the Brillouin zone was performed within a Monkhorst–Pack [53] grid for the bulk with $16 \times 16 \times 16$ points. In this article, the lattice constant, a_0 , was obtained by fitting an energy versus a_0 relationship with 10 points around the experimental value, a_0^{exp} .

The bulk modulus (B_0) is an important quantity to verify the performance of exchange-correlation functionals since it relates volume variations as a function of the pressure through a second derivative of the energy from the expression

$$B_0 = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, V_0}. \quad (10)$$

In this study we estimate B_0 by the Birch–Murnaghan [54] equation of state.

The cohesive energy is a relevant property to test the performance of exchange-correlation functionals, in this study, its estimation is obtained from

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{atom}} - \frac{E_{\text{bulk}}}{N}, \quad (11)$$

where E_{atom} corresponds to the energy of an isolated atom, E_{bulk} is the energy of the bulk, and N is the number of atoms in the unit cell. The energy of an atom, E_{atom} , was computed using a cell of $10 \times 11 \times 12$ (\AA)³ over the Γ point of the reciprocal space, as it is used in [6, 8, 11], for each metal and exchange-correlation functional considered in this study. These calculations were carried out ensuring that the proper magnetic states and orbital occupancies were achieved correctly. In most cases, these states can be obtained by performing the calculation without any smearing. However, for some metals (Ni, Pt and Ir) and exchange-correlation functionals, the self-consistent field does not converge without smearing. In such cases, the total energy of the single metal atom with the right occupancy can be approximated by calculating the total energy with different smearing widths and performing an extrapolation. The total energy depends linearly on the Fermi–Dirac smearing width, Δ , (figure 2), which allows obtaining the energy at $\Delta = 0$ with a linear fit.

The surface energy, γ , defined as the energy required to create a surface by cleaving the bulk metal is an elusive property to DFT, and consequently, this quantity must be used to evaluate the performance of approximations to the exchange-correlation functional. This property can be determined by the expression

$$\gamma = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2A} (E_{\text{slab}}^N - NE_{\text{bulk}}), \quad (12)$$

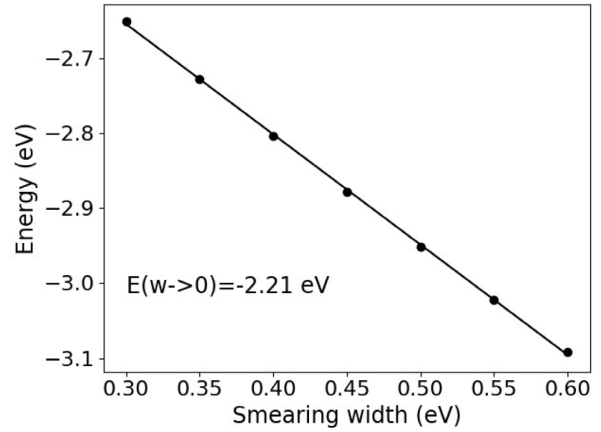


Figure 2. Energy of a nickel atom in its lowest-lying triplet state as a function of the smearing width obtained by the PBE exchange-correlation functional.

Table 1. Lattice constants, a_0 ; bulk modulus, B_0 ; cohesive energies, E_{coh} ; and surface energies, E_{surf} , obtained using plane waves (pw) and finite difference (fd) method for the Au metal.

Property	Method	PBE	BEEF-vdW	optPBE-vdW	C09 _x -vdW
a_0 (\AA)	pw	4.17	4.27	4.23	4.14
	fd	4.18	4.26	4.25	4.15
	exp	4.07			
B_0 (GPa)	pw	140.4	100.4	128.4	164.2
	fd	124.8	105.3	114.2	155.7
	exp	182.0			
E_{coh} (eV/atom)	pw	2.98	2.60	2.94	3.62
	fd	3.00	2.62	2.99	3.71
	exp	3.83			
E_{surf} (J m^{-2})	pw	0.73	0.76	0.83	1.16
	fd	0.73	0.74	0.83	1.14
	exp	1.50			

where E_{slab}^N represents the total energy of one slab with N atoms, and E_{bulk} is the bulk energy. In this work, the surface energies of the (111) termination in the fcc structure for each metal were calculated by using the Fiorentini–Methfessel [55] method, which assumes that in the limit of large N , one can rewrite equation (12) as

$$E_{\text{slab}}^N \approx NE_{\text{bulk}} + 2\gamma A. \quad (13)$$

In this way, the energy of a set of fully relaxed slabs with different thicknesses is computed. The intercept of the linear regression of E_{slab} as a function of N provides $2A\gamma$ as the y-intercept. In this study, a linear regression was performed using slabs with different thickness (from 1 to 7 layers), a $7 \times 7 \times 1$ \mathbf{k} -points mesh and 800 eV cutoff energy for an $1 \times 1 \times N$ slab.

The mean absolute percentage error (MAPE) and mean signed percentage error (MSPE) are calculated and discussed

Table 2. Lattice constant (\AA) for eight metal systems in a fcc crystal structure predicted by six approximations to the Kohn–Sham exchange–correlation functional.

Metal	PBE ^a	vdW				vdW-DF2 ^c	Exp [59]
		BEEF	optPBE ^b	optB88 ^b	C09 _x ^c		
Ni	3.52 (3.52)	3.56	3.58 (3.53)	3.57 (3.51)	3.52	3.65	3.51
Cu	3.64 (3.63)	3.70	3.70 (3.65)	3.69 (3.63)	3.62 (3.58)	3.79 (3.74)	3.60
Rh	3.84 (3.84)	3.89	3.90 (3.84)	3.88 (3.83)	3.83	3.99	3.79
Pd	3.94 (3.96)	4.01	4.00 (3.96)	3.98 (3.94)	3.92 (3.88)	4.13 (4.09)	3.88
Ag	4.15 (4.16)	4.24	4.22 (4.16)	4.19 (4.13)	4.10 (4.05)	4.36 (4.31)	4.07
Ir	3.87 (3.88)	3.90	3.91 (3.89)	3.91 (3.89)	3.86	4.00	3.83
Pt	3.97 (3.98)	4.02	4.03 (3.99)	4.02 (3.98)	3.96	4.15	3.92
Au	4.18 (4.17)	4.25	4.24 (4.18)	4.21 (4.16)	4.14 (4.10)	4.39 (4.36)	4.07
MAPE	1.4	2.9	3.0	2.5	0.9	5.8	
MSPE	1.4	2.9	3.0	2.5	0.9	5.8	

^a Values in parenthesis were obtained using $7 \times 7 \times 7$ Monkhorst–Pack \mathbf{k} -points grid and a cutoff energy of 415 eV [6].

^b Values in parenthesis are the reported by Park *et al* [7]. The \mathbf{k} -space integration was performed using a $12 \times 12 \times 12$ mesh in the Brillouin zone and a cutoff energy of 700 eV.

^c The values in parenthesis were obtained by Berland and Hyldgaard [42] with a plane-wave cutoff of 50 Ry and a sampling of $16 \times 16 \times 16$ \mathbf{k} -points.

to estimate the relative errors for the prediction of all properties compared to experimentally determined data from the literature.

The GPAW code allows expanding the wave function in plane wave basis sets (plane waves mode) or in real space grids (finite difference mode). These two modes are widely used but, to the best of our knowledge, they have never been systematically compared. We have thus calculated the bulk and surface properties of Au using different functionals PBE, BEEF-vdW, optPBE-vdW, and C09_x-vdW and the two different wave function descriptions. For the calculations with the real space grid, a grid-spacing of $h = 0.15 \text{ \AA}$ was used and the reciprocal space was sampled with a $16 \times 16 \times 16$ \mathbf{k} -point grid. For the surface energy the grid was different since we use $7 \times 7 \times 1$ \mathbf{k} -points and $h = 0.15$. The results from this comparison are reported in table 1. Independently of the functional, we find an excellent agreement between values predicted using plane-wave or finite differences modes for almost all properties. The errors in lattice constant, cohesive energy, and surface energy of Au concerning experiment data differ only by less than 0.5, 2.3, and 1.3 percentage points, respectively. A more pronounced disagreement of up to 8.6% is found for the bulk modulus, which is more underestimated with the finite difference mode than with plane-wave basis sets.

We found that calculations of single metal atoms are hard to obtain by using plane-wave basis set and the optB88-vdW functional with the GPAW code since they exhibit severe convergence problems. Probably the particular steep shape of the enhancement factor of the optB88 correlation functional [37] and its numerical noise issues in systems with low density and large density gradients (e.g. in the vacuum) are the

reasons of this behavior [56]. For completeness and although we use the plane-wave mode for our benchmark study, we used the finite difference mode for calculations of bulk properties with the optB88-vdW functional. Similar convergence problems arise for the calculations of surface slab models with the optB88-vdW and plane wave basis sets, and we, therefore, use the real-space grid implementation also for the calculation of surface energies with optB88-vdW. Although this is a sub-optimal solution, the good agreement between the finite differences and plane waves expansion of the wave function for most relevant properties suggest that this is a valid strategy for including the optB88-vdW functional to our benchmark study.

The comparison of computed calculations to experimental data is not direct because experimental measures are often carried out at room temperature, while we perform DFT calculations at 0 K. For a direct comparison, there are different approaches to include in DFT calculations the zero-point phonon energy and thermal phonon energy [57, 58]. Besides, we can include experimental zero-point vibrational effects in the same way that Lejaeghere *et al* [59]. In this work, we consider this last correction for experimental values of lattice constants, bulk modulus, and cohesive energies.

3. Results and discussion

3.1. Lattice constants

Lattice constants estimated in this study for each metal and each exchange–correlation functional are reported in table 2, as well as experimental values and some theoretical results previously published in the literature [6, 42]. We found a good agreement between our PBE results and those published in

[6] and [42] despite using different computational parameters (See table 2).

The MAPE and MSPE reported in table 2 for the lattice parameters are equal for most functionals because the inter-atomic distances for all metals are overestimated by all exchange-correlation functionals tested in this article. This behavior is evident from figure 3, where the trends in lattice constants are almost the same for all exchange-correlation functionals. The vdW-DF2 exchange-correlation functional gives the worst prediction; the lattice constants estimated by this exchange-correlation functional are least accurate (5.8%). These results are followed in terms of accuracy by optPBE-vdW, BEEF-vdW, optB88-vdW, PBE, and the C09_x-vdW. The latter has the best agreement compared to experimental values (0.9% of MAPE), that is also observed in figure 3. Interestingly, although vdW-DF2, BEEF-vdW, optPBE-vdW and optB88-vdW include non-local corrections to the exchange functional, these approaches do not improve lattice constants with respect to PBE. Previous works [6, 11] report that GGA functionals exhibit a better performance than LDA and hybrid functionals for metal lattice parameters, with PBE generally being the most accurate functional. LDA thus tends to underestimate lattice constants and overestimate binding energies. The overestimation of lattice parameters by vdW functionals is in agreement with previous work [42].

3.2. Bulk modulus

We report estimations to the bulk modulus of each metal considered in this article, together with experimental data and results of previous reports in table 3. It is well-known that the bulk modulus is a difficult quantity to estimate correctly. However, our estimations with all exchange-correlation functionals reproduce experimental trends, as shown in figure 3. Almost all theoretical estimations presented in table 3, except for Ni with C09_x-vdW and PBE, underestimate experimental data, being vdW-DF2 the least accurate exchange-correlation functional. Such underestimation contrasts with the B_0 overestimation reported with hybrid exchange functionals, where these functionals incorporate a portion of the exact exchange [11]. Likewise, LDA overestimates experimental bulk modulus, while GGA functionals such as PBE and PBEsol underestimate it [6], in agreement with our calculations.

The worst estimated values for B_0 are obtained with the vdW-DF2, BEEF-vdW, and optPBE-vdW followed by the optB88-vdW functional with MAPEs equal to 40.2, 23.8, 20.3, and 14.6, respectively. While PBE results have an average error of around 11%. The C09_x-vdW is the exchange-correlation functional that gives the best estimation of B_0 , with a MAPE of about 6%, this functional performs particularly well for Cu, Rh, Pd, Ag, and Ir, where the values obtained do not exceed a 5% error.

3.3. Cohesive energy

Cohesive energies obtained from this study, from other reports, and experimental data are collected in table 4 and plotted in figure 3. As in the previous properties discussed above, all

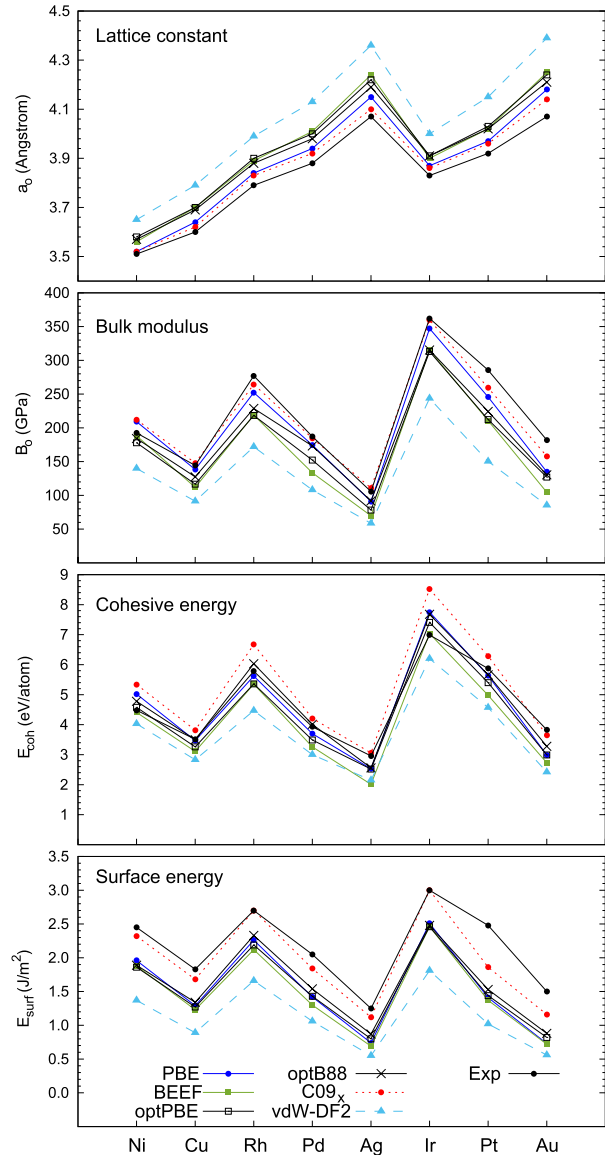


Figure 3. Properties calculated with different DFT exchange correlation functionals.

exchange-correlation functionals tested here exhibit the same trend of cohesive energies. The vdW-DF2 exchange-correlation functional provides, again, the worst results with a MAPE of 21.7%. PBE and optPBE-vdW result in approximately the same MAPE, while optB88-vdW performs best among the tested functionals. C09_x-vdW overestimates cohesive energies (positive MSPE), as is shown in figure 4. The results obtained by C09_x-vdW are actually reasonably good for Cu, Pd, Ag and Au, but highly inaccurate for Rh and Ir.

The trend observed in previous works shows that LDA functionals overestimate cohesive energies, while hybrid functionals underestimate them. Typically, GGA exchange-correlation functionals improve the description of E_{coh} with respect to LDA and some vdW approximations, e.g. for PBE with respect to optPBE-vdW [6, 7], which is in agreement with our results. It shows again that GGA can recover vdW forces in nonlocal functional theories that put in relevance

Table 3. Bulk modulus in GPa for eight metal systems in a fcc crystal structure predicted by six approximations to the Kohn–Sham exchange–correlation functional.

Metal	vdW						Exp [59]
	PBE ^a	BEEF	optPBE ^b	optB88 ^b	C09 _x ^c	vdW-DF2 ^c	
Ni	209.2 (193.9)	188.3	177.9 (186.4)	184.3 (196.4)	212.2	139.9	192.5
Cu	138.3 (146.9)	111.8	116.6 (128.5)	127.5 (137.1)	148.0 (176.0)	91.4 (105.0)	144.3
Rh	252.3 (256.4)	218.9	218.4 (245.4)	228.7 (255.8)	264.4	172.0	277.1
Pd	174.5 (169.4)	133.5	152.3 (157.2)	173.2 (168.8)	184.7 (209.0)	108.1 (123.0)	187.2
Ag	91.1 (83.3)	69.7	78.2 (85.9)	91.8 (95.6)	110.9 (124.0)	58.6 (64.0)	105.7
Ir	347.2 (347.3)	315.0	313.1 (329.3)	315.4 (336.9)	359.9	243.7	362.2
Pt	245.7 (250.9)	210.8	212.3 (232.9)	224.2 (242.6)	259.3	150.3	285.5
Au	134.8 (138.4)	104.6	127.0 (129.4)	130.4 (139.8)	158.0 (182.0)	85.3 (96.0)	182.0
MAPE	10.8	23.8	20.3	14.6	5.8	40.2	
MSPE	−8.6	−23.8	−20.3	−14.6	−1.4	−40.2	

^a Values in parenthesis were obtained using $7 \times 7 \times 7$ Monkhorst–Pack \mathbf{k} -points grid and a cutoff energy of 415 eV [6].

^b Values in parenthesis are the reported by Park *et al* [7]. The \mathbf{k} -space integration was performed using a $12 \times 12 \times 12$ mesh in the Brillouin zone and a cutoff energy of 700 eV.

^c The values in parenthesis were obtained by Berland and Hyldgaard [42] with a plane-wave cutoff of 50 Ry and a sampling of $16 \times 16 \times 16$ \mathbf{k} -points.

the progress that GGA represents in the study of sparse materials.

To summarize, the MAPEs and MSPEs for the properties discussed above are graphically shown in figure 4 for all exchange–correlation functionals tested in this work. The C09_x-vdW functional has the smallest error for a_0 and B_0 . For E_{coh} , the optB88-vdW functional performs best. The worst performance for these properties are given by BEEF-vdW and vdW-DF2 exchange–correlation functionals. Their similarity is not surprising since the non local part of the former is based on that of the latter.

3.4. Surface energy

Reasonable predictions of bulk properties for materials does not ensure a good description of their surface. We have therefore also computed the surface energy corresponding to the (111) surface of the fcc crystal structure for all metals. These results are reported in table 5 and compared to experimental data and also plotted in figure 3. Again, in this figure it is clear that all exchange–correlation functionals reproduce experimental trends.

To the best of our knowledge, surface energies have only been previously benchmarked for LDA and GGA exchange–correlation functionals [6] for all the metals studied in this work, and for Pt and Rh with vdW functionals [43]. To compare our results an their respective MAPE, we have included in table 5 the surface energies reported by Janthon *et al* [6] for VWN and PBE functionals.

It is rather complicated for density functionals to accurately determine surface energies and adsorption energies on such surfaces simultaneously. This is because functionals that

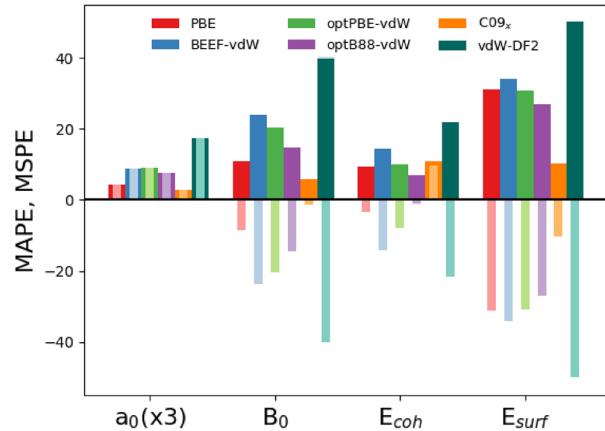


Figure 4. Mean absolute percentage error (MAPE, in dark colors) and mean signed percentage error (MSPE, in light colors) for lattice constants, a_0 ; bulk modulus, B_0 ; cohesive energies, E_{coh} ; and surface energies, E_{surf} , of metals studied in this work. MAPE and MSPE of a_0 has been multiplied by a factor of 3 for a better presentation.

describe metals to be more reactive generally perform better for surface energies but overbind adsorbates, whereas those that predict metals to be less reactive provide better adsorption energies but underestimate surface energies. The LDA functional, for example, is known to reproduce experimental surface energies of metals rather well, while it overbinds adsorbates to these surfaces [6]. As we explained in the methodology section, the Fiorentini–Methfessel method is used to estimate this property, which is the same for previous data selected for our comparison. The resulting values and errors are shown in table 5. PBE, optPBE-vdW, optB88-vdW

Table 4. Cohesive energies in eV/atom for eight metal systems in a fcc crystal structure predicted by six approximations to the Kohn–Sham exchange–correlation functional. In italics values obtained by linear fitting. The experimental values are taken from [59] where the correction due to the zero-point vibrational effects is taken into account.

Metal	PBE ^a	vdW					Exp [59]
		BEEF	optPBE ^b	optB88 ^b	C09 _x	vdW-DF2	
Ni	5.02 (4.87)	4.41	4.58 (4.69)	4.78 (4.98)	5.34	4.03	4.48
Cu	3.47 (3.48)	3.11	3.26 (3.40)	3.50 (3.57)	3.82	2.83	3.51
Rh	5.62 (5.62)	5.35	5.36 (6.06)	6.03 (6.34)	6.67	4.47	5.78
Pd	3.70 (3.71)	3.26	3.49 (3.79)	4.01 (4.04)	4.21	3.00	3.93
Ag	2.53 (2.49)	2.01	2.52 (2.63)	2.56 (2.82)	3.06	2.15	2.96
Ir	7.75 (7.32)	7.04	7.41 (7.31)	7.68 (7.60)	8.52	6.20	6.99
Pt	5.64 (5.50)	4.98	5.40 (5.60)	5.66 (5.90)	6.29	4.57	5.87
Au	2.99 (2.99)	2.73	2.99 (3.18)	3.28 (3.40)	3.65	2.42	3.83
MAPE	9.2	14.3	9.9	6.9	10.9	21.7	
MSPE	−3.5	−14.1	−7.8	−1.1	9.7	−21.7	

^a Values in parenthesis were obtained using $7 \times 7 \times 7$ Monkhorst–Pack \mathbf{k} -points grid and a cutoff energy of 415 eV [6].

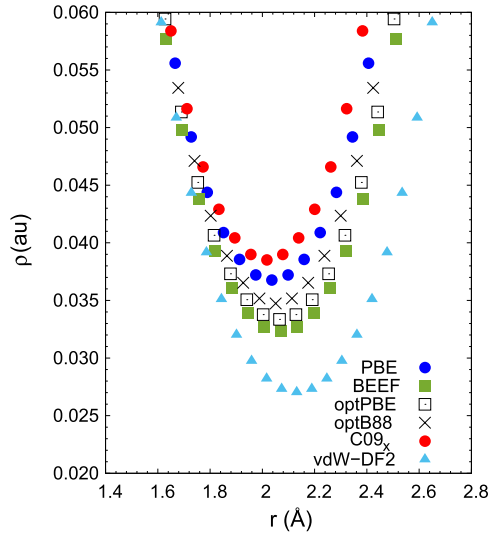
^b Values in parenthesis are the reported by Park *et al* [7]. The \mathbf{k} -space integration was performed using a $12 \times 12 \times 12$ mesh in the Brillouin zone and a cutoff energy of 700 eV.

Table 5. Surface energies (J m^{-2}) for eight metal systems in a fcc crystal structure predicted by six approximations to the Kohn–Sham exchange–correlation functional. Values in parenthesis and LDA column correspond to those reported in [6].

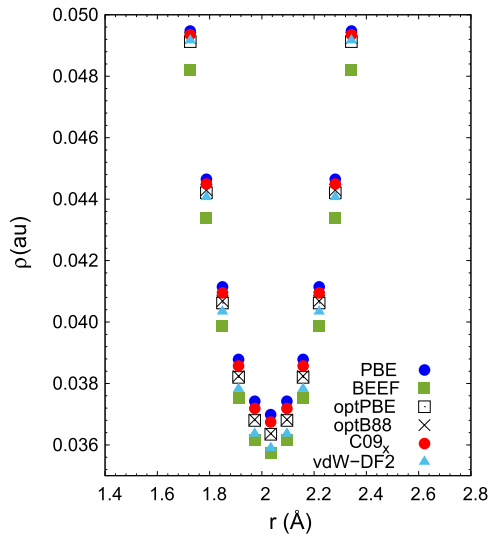
Metal	VWN [6]	PBE	vdW				vdW-DF2	Exp [61]
			BEEF	optPBE	optB88	C09 _x		
Ni	2.48	1.96 (1.92)	1.88	1.86	1.89	2.32	1.37	2.45
Cu	1.74	1.29 (1.30)	1.23	1.27	1.34	1.68	0.89	1.83
Rh	2.57	2.26 (1.98)	2.12	2.19	2.33	2.70	1.66	2.70
Pd	1.79	1.42 (1.27)	1.30	1.43	1.54	1.84	1.06	2.05
Ag	1.16	0.74 (0.74)	0.69	0.80	0.87	1.12	0.55	1.25
Ir	2.83	2.51 (2.27)	2.46	2.46	2.48	3.00	1.81	3.00
Pt	1.95	1.41 (1.46)	1.37	1.44	1.53	1.86	1.02	2.48
Au	1.16	0.73 (0.73)	0.72	0.82	0.88	1.16	0.56	1.50
MAPE	10.1	31.0 (34.1)	34.1	30.7	27.0	10.2	50.0	
MSPE	−9.8	−31.0 (−34.4)	−34.1	−30.7	−27.0	−10.2	−50.0	

and BEEF–vdW give a MAPE around 30%, while the worst among the series is vdW–DF2, which provides an error with approximately 50% concerning the experiment. The reported data here tend to underestimate the experimental values, as it can be seen in figure 3 and negative values of MSPE in figure 4. The previously reported LDA values are better

than those obtained with GGA and vdW exchange–correlation functionals, except for C09_x–vdW, which has similar MAPE values and gives the closest values to experimental data (figure 3). These results are in agreement with the observation made by Janthon *et al* that methods overestimating/underestimating the bonding interactions will predict larger/



(a)



(b)

Figure 5. Electron density along the bonding direction in bulk Au (a) using different functionals and their optimised lattice parameters and (b) using the same lattice parameter and different functionals. For better comparison, densities are aligned at the lowest density point (the middle point of the bond).

smaller surface energies simply because the cost to break a bond is larger/smaller.

4. Electron density

After discussing structural and energetic properties of the metals studied in this work, we now focus in the electron density, $\rho(\mathbf{r})$, as a local property to evaluate the differences exhibited by the exchange-correlation functionals used here. For this purpose, we plot the electron density along the bonding direction between two atoms in bulk Au. The electron density for Au evaluated at the optimized lattice constant for each exchange-correlation functional is shown in figure 5(a).

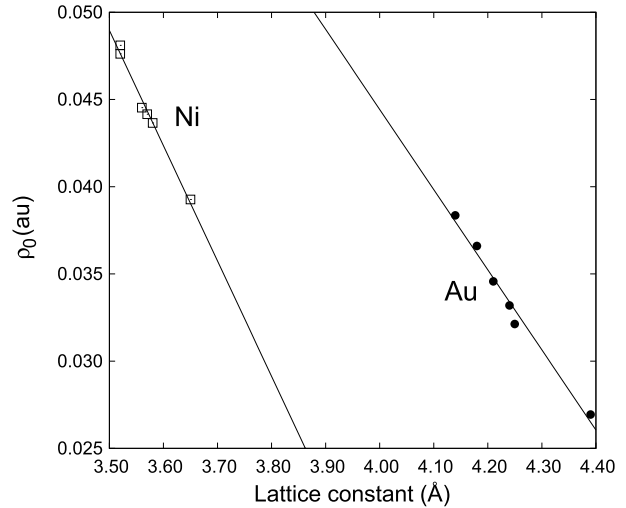


Figure 6. Lowest electron density, ρ_0 , along the bonding direction in bulk Au (solid points) and bulk Ni (blank points) as a function of the lattice constant predicted by six different exchange-correlation functionals.

From this data, we take the minimum electron density ρ_0 along the bond and plot it versus the lattice constant (solid points, figure 6). Although the total electron density is an inverse cubic function of the lattice constant, it is clear from this figure that in the region of interest there is a quasi-linear dependence between the lattice constant and the minimum density along the bond direction. Unsurprisingly, smaller lattice constants leading to more dense materials also have a larger charge density. The same data is shown for Ni (empty squares in figure 6), and these results confirm the observation obtained for Au.

We show in figure 5(b) that when using the same lattice parameter (the one optimized for PBE) with different functionals, the differences in electron density almost vanish. Still, there is a slight functional dependence related to the shape of the enhancement factor for each functional, which indicates that the choice of functional slightly affects the topology of the electron density. However, these small local differences in electron density are one order of magnitude smaller than those due to differences in the optimized lattice constant. Therefore, the choice of exchange-correlation functional impacts local electron density values mostly through differences in cell parameters.

5. Conclusions

Structural and energetic bulk properties for several metals with fcc crystalline structure were obtained with vdW-DF exchange-correlation functionals.

According to MAPE, the C09_x-vdW exchange-correlation functional estimates properties with better accuracy than the other functionals with regard to experimental data, except for cohesive energies, where optB88-vdW has the lowest error. C09_x-vdW clearly outperforms all other exchange-correlation functionals for surface energies for the (111) termination of different metals. We have also evaluated the

interatomic electron density emerging from the different functionals, and conclude that the observed differences are a result of the predicted lattice parameter, which is a consequence of the potential energy surface predicted by each exchange-correlation functional. The C09_x-vdW exchange-correlation functional predicts the shortest a_0 and largest ρ_0 for all metals. The corresponding cohesive and surface energies agree well with the notion that bond breaking is predicted to be more costly when using functionals that predict smaller bond distances.

Plane-wave and real space grid-based description of the wave function were also compared, revealing good agreement between the two approaches for lattice parameters, cohesive energies, and surface energies, but more severe differences in bulk moduli. We have also proposed strategy for estimating the energy of single metal atoms with in the appropriate fundamental spin state. Convergence problems commonly encountered in DFT calculations of single atoms without smearing can thus be circumvented by extrapolating linear fits of the total energy versus the smearing width.

In summary, our results show that the selection of the semi-local approximation in the vdW-DF functional is important to describe the properties of transition metals reasonably well. Typically, these functionals are designed to describe dispersion effects for long-range interactions, but we show that these effects also influence short-range interactions in bulk metals. Besides, we have found that exchange-correlation functionals like vdW-DF2 cannot be used to describe the electronic structure of condensed matter and surfaces, which was anticipated by Murray *et al* [34]. Our results suggest that the C09_x-vdW exchange-correlation functional is a good alternative for studying bulk properties and surface energies of solid transition metals.

Acknowledgments

The authors thank the facilities provided by the Laboratorio de Supercomputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa and Raymundo Hernández-Esparza for the help provided to obtain figures related to the electron density. JA thanks Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) for the PhD scholarship with number 306248. Partial financial support was provided by CONACYT through the projects 154784 and FC-2016/2412.

ORCID iDs

Jorge Garza  <https://orcid.org/0000-0003-4249-6078>
Rubicelia Vargas  <https://orcid.org/0000-0003-0180-5727>

References

- [1] Engel E and Dreizler R M 2011 *Density Functional Theory: an Advanced Course (Theoretical and Mathematical Physics)* (Berlin: Springer)
- [2] Giustino F 2014 *Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions* (Oxford: Oxford University Press)
- [3] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133–8
- [4] Perdew J P and Schmidt K 2001 *AIP Conf. Proc.* **577** 1
- [5] Mattsson A E 2002 *Science* **298** 759
- [6] Janthon P, Kozlov S M, Viñes F, Limtrakul J and Illas F 2013 *J. Chem. Theor. Comput.* **9** 1631
- [7] Park J, Yu B D and Hong S 2015 *Curr. Appl. Phys.* **15** 885
- [8] Klimeš J, Bowler D R and Michaelides A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 195131
- [9] Perdew J and Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [10] Vosko S H, Wilk L and Nusair M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200
- [11] Janthon P, Luo S A, Kozlov S M, Viñes F, Limtrakul J, Truhlar D G and Illas F 2014 *J. Chem. Theor. Comput.* **10** 3832
- [12] Liu B, Cheng L, Curtiss L and Greeley J 2014 *Surf. Sci.* **622** 51
- [13] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [14] Hammer B, Hansen L B and Nørskov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [15] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X and Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [16] Perdew J P and Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [17] Peverati R, Zhao Y and Truhlar D G 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 1991
- [18] Tao J, Perdew J P, Staroverov V N and Scuseria G E 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 146401
- [19] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Constantin L A and Sun J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 026403
- [20] Zhao Y and Truhlar D G 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 194101
- [21] Adamo C and Barone V 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 6158
- [22] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [23] Krukau A V, Vydrov O A, Izmaylov A F and Scuseria G E 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 224106
- [24] Rehr J J, Zaremba E and Kohn W 1975 *Phys. Rev. B* **12** 2062
- [25] Klimeš J and Michaelides A 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 120901
- [26] Grimme S 2004 *J. Comput. Chem.* **25** 1463–73
- [27] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [28] Grimme S, Antony J, Ehrlich S and Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [29] Tkatchenko A and Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [30] Tkatchenko A, Distasio R A Jr, Car R and Scheffler M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 236402
- [31] Kim M, Kim W J, Lee E K, Lebegue S and Kim H 2016 *Int. J. Quantum Chem.* **116** 598–607
- [32] Dion M, Rydberg H, Schroder E, Langreth D C and Lundqvist B I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 246401
- [33] Thonhauser T, Cooper V R, Li S, Puzder A, Hyldgaard P and Langreth D C 2007 *Phys. Rev. B* **76** 125112
- [34] Lee K, Murray E D, Kong L, Lundqvist B I and Langreth D C 2010 *Phys. Rev. B* **82** 081101
- [35] Perdew J P and Yue W 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8800
- [36] Perdew J P and Wang Y 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3399
- [37] Klimeš J, Bowler D R and Michaelides A 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 022201
- [38] Becke A D 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 4524
- [39] Becke A D 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 7184
- [40] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [41] Cooper V R 2010 *Phys. Rev. B* **81** 161104
- [42] Berland K and Hyldgaard P 2014 *Phys. Rev. B* **89** 035412
- [43] Wellendorff J, Lundgaard K T, Møgelhøj A, Petzold V, Landis D D, Nørskov J K, Bligaard T and Jacobsen K W 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235149

- [44] Murray E D, Lee K and Langreth D C 2009 *J. Chem. Theor. Comput.* **5** 2754
- [45] Lieb E H and Oxford S 1981 *Int. J. Quantum Chem.* **19** 427
- [46] Seidl M, Vuckovic S and Gori-Giorgi P 2016 *Mol. Phys.* **114** 1076
- [47] Mortensen J J, Hansen L B and Jacobsen K W 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035109
- [48] Enkovaara J et al 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 253202
- [49] Bahn S R and Jacobsen K W 2002 *Comput. Sci. Eng.* **4** 56
- [50] Marques M A L, Oliveira M J T and Burnus T 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 2272–81
- [51] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [52] Blöchl P E, Först C J and Schimpl J 2003 *Bull. Mater. Sci.* **22** 33
- [53] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [54] Birch F 1947 *Phys. Rev.* **71** 809
- [55] Fiorentini V and Methfessel M 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 6525
- [56] Londero E and Schröder E 2011 *Comput. Phys. Commun.* **182** 1805
- [57] Schimka L, Gaudoin R, Klimes J, Marsman M and Kresse G 2013 *Phys. Rev. B* **87** 214102
- [58] Gharaee L, Erhart P and Hyldgaard P 2017 *Phys. Rev. B* **95** 085147
- [59] Lejaeghere K, Speybroeck V V, Oost G V and Cottenier S 2014 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **39** 1
- [60] de Boer F R, Boom R, Mattens W C M, Miedama A R and Niessen A K 1998 *Cohesion in Metals* (Amsterdam: North-Holland)

Apéndice D

**Artículo: Functionalized graphene
pieces to trap the insecticide
imidacloprid: a theoretical analysis**



Functionalized graphene pieces to trap the insecticide imidacloprid: a theoretical analysis

Luz Palomino-Asencio¹ · Alfredo Ramírez-Torres² · Joana Avelar³ · Jorge Garza³ · Erwin García-Hernández¹

Received: 11 January 2019 / Accepted: 29 March 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Eleven adducts for the interaction between imidacloprid (IMI) and some activated carbon (AC) pieces are proposed in this work. Activated carbon pieces were obtained by using a finite zig-zag graphene structure saturated with hydrogen atoms on the edges giving a pristine model with 70 carbon atoms and 22 hydrogen atoms. The zig-zag graphene structure was oxidized with -O, -COOH, -OH, and -O- groups. In this process, two identical groups were inserted over selected sites of the pristine model. All of these structures yielded ten IMI-AC adducts by using the PBE0-D3/6-31G* method, which predicts stable adducts at 0 K, and six of our models give negative free energies changes at room temperature. Thus, we expect that our IMI-AC models can be present when IMI interacts with an AC model. For one of the IMI-AC adducts, we applied solid-state techniques to avoid border effects, and we found that the imidacloprid is deprotonated giving reactive species, suggesting a new path to degrade this insecticide. Additionally, from this analysis, we proposed an additional IMI-AC adduct, which involves high free energy at room temperature. With this study, we show that our AC models can trap imidacloprid, which is quite convenient to remove this insecticide from our environment. Although it is well recognized that functionalized graphene structures are designed to trap some chemical compounds, to the best of our knowledge, this is the first time where IMI-graphene pieces interactions are studied in detail, and hydrogen bonds are analyzed through some scalar fields defined in quantum chemistry like the electron density and the non-covalent interactions index.

Keywords Imidacloprid · Graphene · Physisorption models · DFT

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00894-019-4016-5>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Erwin García-Hernández
erwin.garcia@live.itsz.edu.mx

- ¹ Departamento de Posgrado e Investigación, División de Mecatrónica, Instituto Tecnológico Superior de Zacapoaxtla, Carretera Acuaco-Zacapoaxtla kilómetro 8 Totoltepec, C.P. 73680, Zacapoaxtla, Puebla, México
- ² División de Ingeniería Industrial, Instituto Tecnológico Superior de Zacapoaxtla, Carretera Acuaco-Zacapoaxtla kilómetro 8 Totoltepec, C.P. 73680, Zacapoaxtla, Puebla, México
- ³ Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C.P., 09340 Ciudad de México, México

Introduction

In 1991, Bayer-CropScience delivered imidacloprid; it had best efficiency within the neonicotinoid insecticide family [1]. From then, this insecticide has been widely used in our society. Imidacloprid (Fig. 1) and some neonicotinoids interact with the central nervous system since they are agonists of acetylcholine receptors and induce fast excitatory neurotransmission because they open sodium ion channels [2–7]. Due to their systemic activity, improved rain fastness, and convenience in use as a seed treatment, neonicotinoids are very popular for pest control [8]. However, their chemical properties enhance environmental persistence and susceptibility to being transported into aquatic ecosystems through underground streams and drainage of agricultural areas [9]. Neonicotinoids exhibit a long half-life in soil and water, as they are resistant to hydrolysis

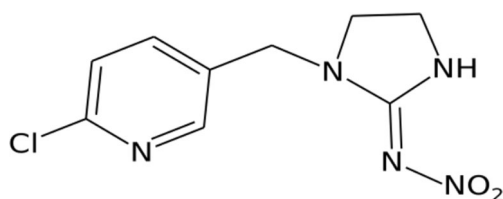


Fig. 1 Imidacloprid (*N*-1-[(6-chloro-3-pyridyl)methyl]-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene) structure formed by a heterocycle (6-chloro-3-pyridyl), an imidazolidine fraction and a pharmacophore group (NNO₂)

at neutral or acid pH and under anaerobic conditions, although some of them are subject to rapid photodegradation under favorable conditions [10, 11]. In recent years, their environmental impact has been questioned due to the risk of water contamination, particularly after episodes of rain thanks to their high water solubility and persistence in soil [12]. In some countries, imidacloprid residues were detected in 89–100% of cases in surface waters at concentrations often exceeding the benchmarks for protection of aquatic organisms [13–15]. Experimentally, the neonicotinoids have been removed from contaminated water samples by oxidation process [16–18], although such methods are quite expensive. In this sense, it is essential to study a better way to remove these pollutants. In this work, we propose activated carbon (AC) pieces as a possible solution to this problem, mainly due to its low cost and efficiency in trapping some molecules. For these reasons, the AC is widely used in purifying water, extracting metals, and in other applications [19]. The AC is composed mainly of stacks of graphite sheets forming porous hexagonal networks with a surface area of 1500 m²/g [20]. Baccar et al. studied the adsorption of several medications like ibuprofen, ketoprofen, naproxen, and diclofenac onto low-cost AC, linking the *pK_a* with its adsorption capacity [21]. Putra et al. also proposed several possible mechanisms for the amoxicillin–AC interaction [22].

These studies suggest AC could be a possible adsorbent. Experimentally, some insecticides have been deposited onto a surface of AC, including the imidacloprid [23–28], however, the understanding of the physisorption of the AC models with the insecticide imidacloprid is necessary. To the best of our knowledge, there are no quantum chemistry studies related to the imidacloprid adsorption on AC or models of it. Thus, the aim of this article is a theoretical study of the imidacloprid adsorption on some AC models by using density-functional-theory techniques [29] and some theoretical methods to analyze the electron density.

Computational details

In this article, seven models of AC are considered to interact with the imidacloprid (IMI). All models start from a

finite zig-zag graphene lattice containing 25 hexagonal cells with 70 carbon atoms and the edges were saturated with hydrogen atoms (22 hydrogen atoms), which is depicted in Fig. 2 and denoted as ^{pris}Grap since it is based on the pristine like-graphene structure.

Six models were obtained from ^{pris}Grap by functionalizing this structure with CO, COOH, O, OH groups, some on the edges or over the surface defined by the hexagons of the ^{pris}Grap according to experimental data [30–33]. In this way, the additional six AC models are presented in Fig. 3. From these systems, we proposed by chemical intuition around 30 IMI-AC structures for each adduct and we picked those with the minimal energy provided by the PM7 semiempirical method implemented in the MOPAC2012 suite code [34]. Thus, from the 300 IMI-AC adducts studied with the semiempirical method, ten were used to apply the Kohn–Sham method. All these systems were optimized by the PBE0-D3/6-31G* method. The PBE0 [35] exchange-correlation functional is a mix of PBE [36] (75% of PBE exchange) and a piece of exact-exchange energy (25%), which is acceptable for these systems [37]. Previous works have shown this exchange-correlation functional as a good choice for the study of chemisorption and physisorption of molecules [38–42], including insecticide analysis [43]. Dispersion effects were considered by the D3 Grimme approach [44]. Besides, we confront this procedure by using a version of the simulated annealing method over one adduct and we found that the structures proposed by chemical intuition gave energies below those structures obtained by the simulated annealing method, although we recognize that our exploration of the potential energy surface was not exhaustive because the size of the proposed adducts is considerable. For this reason, we involved only 18,640 structures for the simulated annealing method implemented in our group [45]. Vibrational frequency analysis was performed to ensure that optimized models correspond to energy minima. In all cases, positive frequencies were obtained.

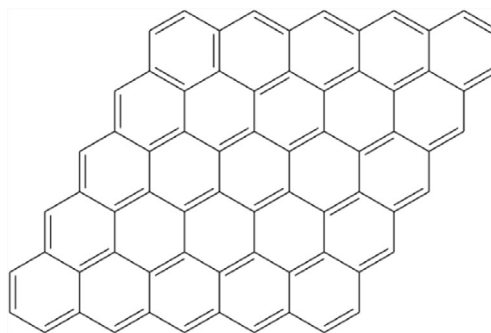
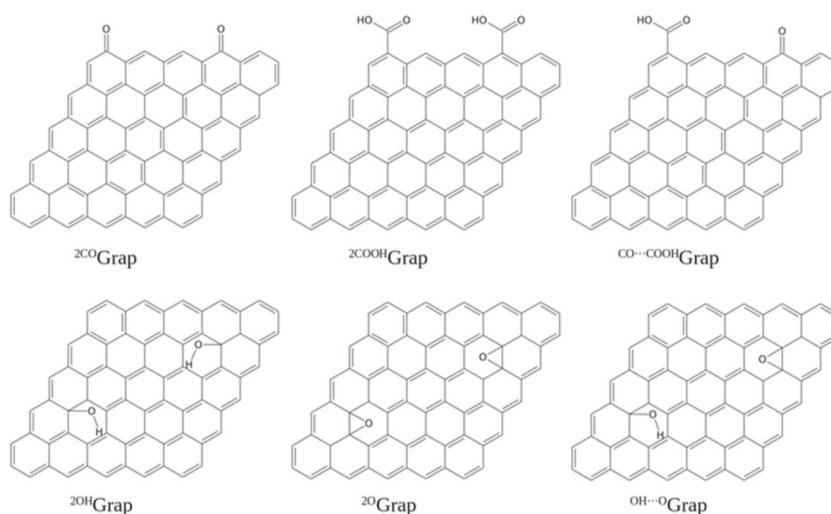


Fig. 2 Zig-zag graphene cell with 70 carbon atoms and 22 hydrogen atoms on the edges

Fig. 3 Zig-zag graphene oxidized with -O, -COOH, OH, and -O- groups. Some of these groups are on the edge or over the surface of the graphene model



To analyze interaction energies (ΔE), the supermolecule approximation was used through the equation:

$$\Delta E = E_{IMI-AC} - (E_{AC} + E_{IMI}) + BSSE, \quad (1)$$

where E_{IMI-AC} , E_{AC} , and E_{IMI} represent total energies of the $IMI - AC$ interaction, AC model, and IMI, respectively. Some reports have mentioned the importance of the basis set superposition error (BSSE) in these studies [46]. Thus, the BSSE was considered in this article and computed by using the counterpoise correction scheme [47].

All electronic structure calculations were computed by the NWChem v6.6 suite code [48].

The molecular electrostatic potential (MEP) was computed to obtain information about the sites with positive or negative charge excesses in the AC models. Finally, to verify the interactions between IMI-AC systems, the atoms in molecules (AIM) approach [49] was used to determine possible contacts between IMI and AC. Besides, the non-covalent interaction index (NCI) [50] was applied to reveal weak interactions in our systems. All these calculations were performed with the Graphics Processing Units for

Fig. 4 MEP surfaces for imidacloprid, pristine, and oxidized graphene

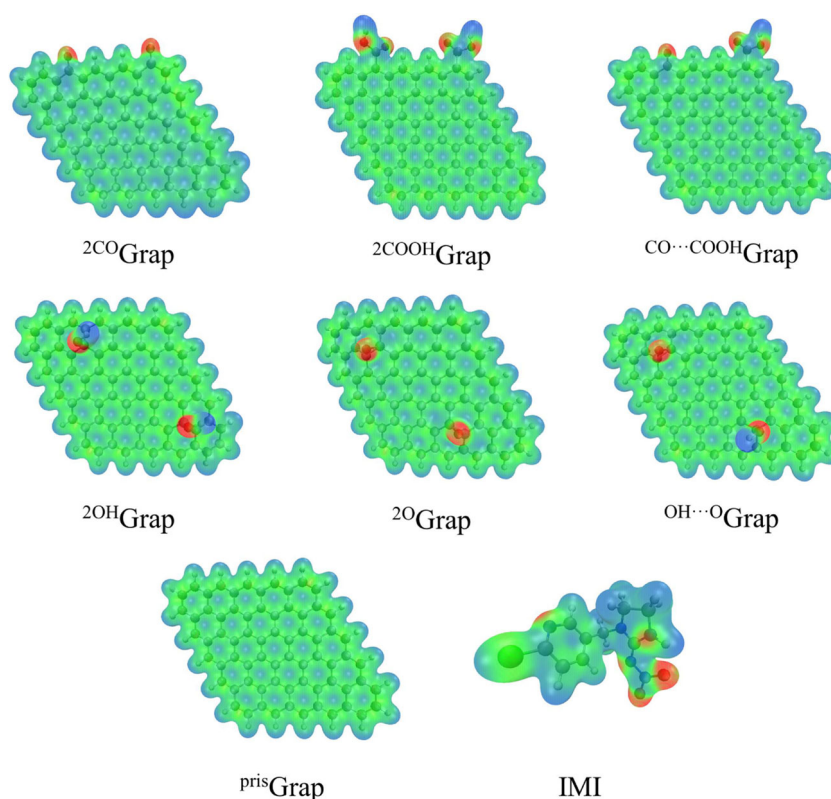


Table 1 Binding energies (in kcal/mol) between IMI and some AC models. ΔG was evaluated at 298.15 K

System	ΔE	ΔG	HB	no-HB
IMI-(² COOHGrap)	-24.59	-4.27	8	0
IMI-(² OHGrap)	-22.69	-5.63	6	4
IMI-(² COGrap)	-19.08	-7.47	2	4
IMI-(² OGrap)	-18.39	-2.56	5	4
IMI-(^{pr} isGrap) _b	-16.42	-0.63	2	6
IMI-(^{pr} isGrap) _a	-16.19	-0.89	4	5
IMI-(^{CO,COOH} Grap)	-14.76	+0.97	4	3
IMI-(^{pr} isGrap) _c	-14.62	+0.23	1	7
IMI-(^{OH,O} Grap)	-14.16	+0.86	7	4
IMI-(^{pr} isGrap) _d	-13.15	+1.71	1	6
IMI-(^{OH} Grap)	-23.74	-8.12	5	4

Atoms in Molecules code developed to be executed mainly over graphics processing units (GPUs) [51, 52].

Results and discussion

Molecular electrostatic potential

The MEP for IMI and AC models is presented in Fig. 4. In our color scale, positive values are in blue and negative in red. This property confirms that electrons dominate around oxygen atoms (red regions) and hydrogen atoms induce positive regions (blue regions). By using the pristine model as the reference, we appreciate changes on functionalized AC models. For example, for the ²COGrap model, there are more positive regions than those observed for ^{pr}isGrap. Naturally, we expect weak interactions between IMI and AC models, however, we expect also hydrogen bonds for some systems and consequently electrostatic interactions will be present in addition to weak interactions.

All IMI-AC structures found in this work are reported in the Electronic Supplementary Information (ESI) and their corresponding binding energies are reported in Table 1. In this article, we report four possible IMI-(^{pr}isGrap)_y with $y = a, b, c$ and d . They represent to IMI over different sites of the pristine model presented in Fig. 2.

From Table 1, we found that all these systems give favorable binding energies and consequently the AC models considered in this work can be possible IMI trappers at 0 K. However, we must recognize, according to this table, that the AC functionalized with two COOH or OH groups gives the highest interaction energies. It is quite interesting that ^{pr}isGrap can trap IMI with important binding energies values, as even at 298 K we found two adducts with pristine models that give negative free energies changes. Thus, we conclude that we can find adducts between IMI and some AC models proposed in this article.

In Fig. 5, we present four adducts reported in Table 1, two with the highest binding energies and two with the lowest values at 0 K. The AIM analysis was performed over all adducts found in this article. For this reason, bond paths are presented for each system and represent the connectivity in these adducts. The corresponding figures for all systems are reported in the ESI. From these figures, clearly the AIM approach suggests C...C, C...O, Cl...C, N...C contacts and hydrogen bonds.

Under the AIM approach, we report in Table 2 the contacts found for the systems presented in Fig. 5. In this table, we report the distance between the two atoms involved in the interaction, the corresponding electron density (ρ_{BCP}), and its Laplacian ($\nabla^2\rho_{BCP}$) at the bond critical point (BCP). Besides, if the contact corresponds to a hydrogen bond, then we report the distance between donor (D) and acceptor (A) atoms (d_{AD}) and the corresponding angle, in addition to the hydrogen-acceptor distance (d_{AH}) involved in this kind of contacts. Naturally, we performed

Fig. 5 Connectivity found by the AIM approach for IMI-(²COOHGrap), IMI-(²OHGrap), MI-(^{OH,O}Grap), and IMI-(^{pr}isGrap)_d adducts

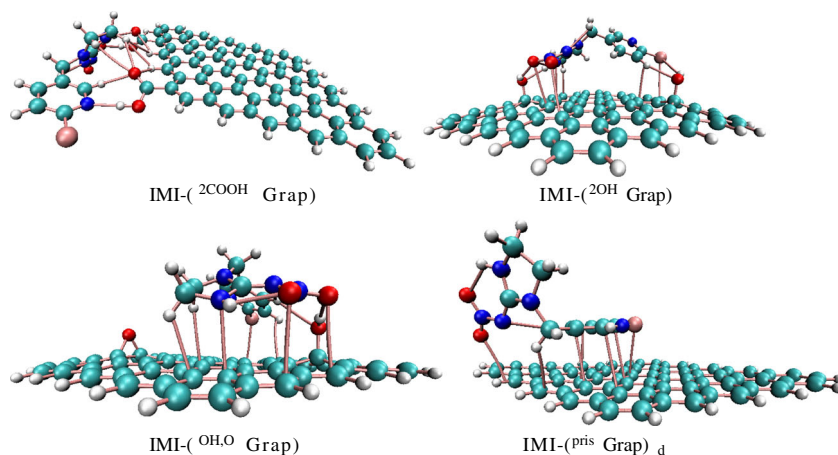


Table 2 Possible contacts found by the AIM approach. Distances (d_{aa} , d_{AH} and d_{AD}) are in Angstroms, angle in degrees, ρ and $\nabla^2\rho$ in atomic units (au)

IMI-(² COOH)Grap)					
Hydrogen bond	d_{AH}	d_{AD}	Angle	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$
O–H...N	1.802	2.795	171.1	0.042	0.110
O–H...O	1.739	2.698	160.7	0.040	0.131
N–H...O	1.867	2.817	153.2	0.030	0.102
C–H...O	2.200	2.992	127.9	0.018	0.061
C–H...O	2.837	3.561	123.7	0.004	0.018
C–H...O	2.828	3.640	130.7	0.004	0.018
C–H...H	2.497	3.535	157.3	0.003	0.013
C–H...H	2.826	3.484	118.4	0.002	0.007
IMI-(² OH)Grap)					
No hydrogen bond	d_{aa}			ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$
C–N	3.176			0.008	0.026
C–O	3.189			0.006	0.023
C–O	3.263			0.006	0.022
C–Cl	3.554			0.006	0.018
Hydrogen bond	d_{AH}	d_{AD}	Angle	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$
N–H...O	1.947	2.953	169.6	0.028	0.081
O–H...O	1.900	2.720	139.7	0.026	0.100
C–H...O	2.182	3.205	155.9	0.019	0.055
O–H...Cl	2.718	3.464	134.0	0.008	0.033
C–H...C	2.705	3.774	165.9	0.008	0.026
C–H...C	2.805	3.378	112.8	0.007	0.024
IMI-(OH,O)Grap)					
No hydrogen bond	d_{aa}			ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$
C–N	3.107			0.010	0.028
C–O	3.075			0.009	0.028
C–O	3.083			0.008	0.026
C–Cl	3.448			0.007	0.023
Hydrogen bond	d_{AH}	d_{AD}	Angle	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$
O–H...O	1.915	2.894	175.6	0.028	0.086
N–H...O	2.027	2.635	116.4	0.026	0.096
C–H...O	2.493	3.447	145.9	0.009	0.032
C–H...C	2.667	3.409	124.7	0.008	0.030
C–H...C	2.768	3.359	114.1	0.007	0.025
C–H...N	2.731	3.446	123.0	0.007	0.024
C–H...C	2.965	3.883	141.2	0.005	0.015
IMI-(² OH)Grap _d)					
No hydrogen bond	d_{aa}			ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$
C(33)–O(98)	3.096			0.008	0.030
C(21)–C(107)	3.364			0.006	0.019
C(20)–C(112)	3.389			0.006	0.019
C(3)–Cl(116)	3.575			0.006	0.018
C(24)–C(109)	3.417			0.005	0.016
C(10)–C(111)	3.423			0.005	0.016
Hydrogen bond	d_{AH}	d_{AD}	Angle	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$
C(104)–H(105)..C(27)	2.695	3.630	143.4	0.008	0.026

Table 3 Average of distances, angle, ρ , and $\nabla^2\rho$ of some hydrogen bonds found in all IMI-AC adducts studied in this article

Hydrogen bond	Number of HB	d_{AH}	d_{AD}	Angle	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$
C–H...C	21	2.817	3.609	132.1	0.007	0.024
C–H...O	8	2.469	3.406	148.7	0.011	0.038
N–H...O	4	2.016	2.809	139.1	0.024	0.084
O–H...O	3	1.851	2.771	158.6	0.031	0.105
O–H...N	1	1.802	2.795	171.1	0.042	0.110

this analysis for all systems studied here and the results are reported in the ESI.

From Table 2 and Fig. 5, it is clear that the IMI-(^{2COOH}Grap) adduct is stabilized by O–H...N, N–H...O, O–H...O, and O–H...O hydrogen bonds. The values exhibited by ρ at the bond critical point indicate that this system involves moderate and weak hydrogen bonds [53, 54] and the Laplacian values suggest non-covalent interactions. This system is quite interesting since only hydrogen bonds stabilize this system. For other adducts, we found hydrogen bonds (HB) and no hydrogen bonds (no-HB). In Table 1 we report the number of contacts found by the AIM approach for each IMI-AC adduct considered in this article. It is worth noting that the IMI-(^{2COOH}Grap) adduct exhibits the highest value of ρ_{BCP} and the shortest HB distance among all systems considered in this study. Contrary to this system, the IMI-(^{pris}Grap)_d adduct shows only one hydrogen bond, and this is the system with the lowest binding energy.

In Table 3, we give a summary of some hydrogen bonds found among all systems studied here. In this table, we are reporting the number of representative hydrogen bonds and average values of properties involved in these contacts. From these results, without a doubt C–H...C and C–H...O hydrogen bonds are involved in the stabilization of IMI-AC adducts. As we see from Table 3, these contacts are not strong, since they exhibit large contact distances and small values of ρ_{BCP} . However, there are many of them in these systems. It is well known that the C–H...O hydrogen bond [55] is relevant in many systems, but in this article we show

that the C–H...C contact is essential for the stabilization of these systems and we cannot overlook this interaction.

As we have mentioned above, the Laplacian of the electron density evaluated at a bond critical point indicates that we have non-covalent interactions between IMI and AC models. In addition to this quantity, we have evaluated the NCI, which is presented in Fig. 6 for two systems presented in Fig. 5; one with highest binding energy, IMI-(^{2COOH}Grap), and one with the smallest binding energy, IMI-(^{pris}Grap)_d. Naturally, we performed the same analysis for all systems considered in this article.

From Fig. 6, the NCI shows that all interactions between IMI and AC models are non-covalent. As we expected, the IMI-(^{2COOH}Grap) adduct presents blue regions, indicating significant attractive interactions defined by the involved hydrogen bonds. By the side of the adduct with the weakest interaction, we observe a large green surface between IMI and AC indicating weak attractive interactions, mainly by $\pi - \pi$ contacts.

Results related to binding energies and its molecular structure (see Fig. 5) show that the IMI-(^{2OH}Grap) adduct is relevant for functionalized graphene, since this is a representative system, because neither of the oxygen atoms are on the edge of AC model. For this reason, we computed over a periodic system the same contact. For this case, we used a unit cell with an unsaturated 6×4 armchair of graphene, and over this structure the IMI was located in the same sites as the IMI-(^{2OH}Grap) adduct. After this point, the structure was relaxed by using the BEEF-vdW [56] exchange-correlation functional and plane waves as

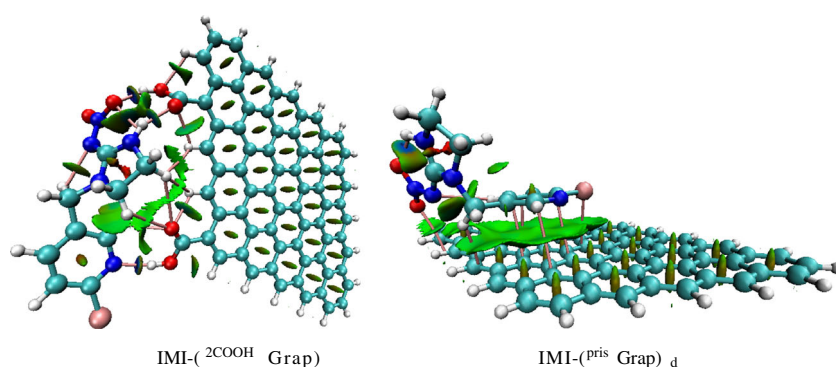
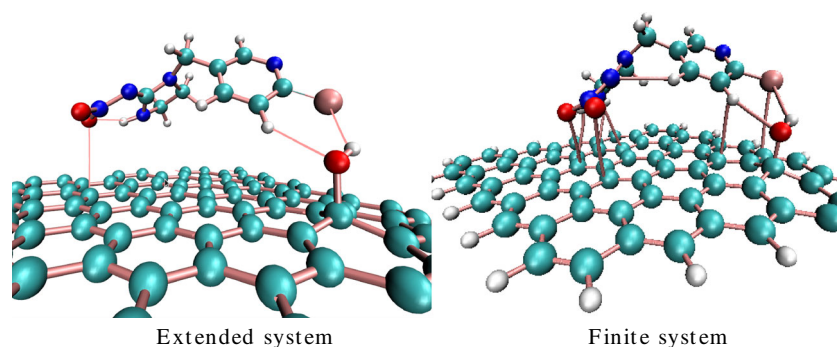
Fig. 6 Bond paths and NCI for the IMI-(^{2COOH}Grap) and IMI-(^{pris}Grap)_d adducts

Fig. 7 Imidacloprid over graphene functionalized with an -OH group



basis set. We used a cutoff of 400 eV for the kinetic energy, while the Brillouin zone was sampled by $4 \times 1 \times 4$ k -points. These calculations were performed using GPAW [57, 58] and ASE [59] codes within the PAW method [60, 61]. This approach gave an unexpected result; one -OH of the graphene system yields a water molecule with one proton from the IMI molecule, specifically from the -NH in the imidazolidine fraction (see Fig. 1). This result suggests one possible step to degrade the imidacloprid, since this procedure produces radical species that could induce reactive compounds. Evidently, this suggestion must be explored deeply, and this is a task that we are investigating in our laboratory.

If we remove the -OH from the AC model to avoid the IMI deprotonation, then we obtained the structure presented in the left side of Fig. 7. For the analysis of the AIM approach, we used a cutoff of 700 eV. For this system we found C-H...O, O-H...Cl, and O-C contacts. Thus, we found two hydrogen bonds, and one of them involves the chlorine atom.

From the extended model, we use the same structure for the finite system to optimize the corresponding adduct. The resulting system is presented on the right side of Fig. 7 and it gives a high binding energy, which is reported at the bottom of Table 1. Curiously, one -OH group gives a higher binding energy than two -OH groups. However, the most important result is obtained at room temperature, since this system shows the highest free energy under this condition. By comparing infinite versus finite system, we can see that the IMI-AC adduct is more compact for the finite model than that observed for the extended system. In fact, for the finite system, we found more bond-critical points than those observed for the infinite model. Thus, we expect important variations between finite and infinite models since securely the border effects are essentials in these systems.

Conclusions

This article reveals unknown results of imidacloprid and its contacts with activated carbon models. The stabilization

between these compounds is due mainly to C-H...C hydrogen bonds. This result gives relevance to this contact since usually this is overlooked in many systems. Besides, stabilization energies of these adducts increase their values if activated carbon pieces are functionalized with -O-, -CO-, -OH, or -COOH groups since N-H...O, O-H...O, and O-H...N hydrogen bonds appear into the scene, which show high binding energies. For all these systems, we found non-covalent interactions by evaluating the Laplacian of the electron density at the bond critical point and by using the non-covalent interaction index. In particular, the non-covalent interaction index shows extended regions with weak interaction for some adducts, confirming in this way the small binding energies observed for such systems. One unexpected result was obtained when an extended system was considered in this study, since the imidacloprid was deprotonated, suggesting one possible pathway to decompose this insecticide. This result must be confirmed experimentally, which is not our expertise. However, we consider this result relevant that must be included in proposals to transform this contaminant insecticide.

Acknowledgments ART and EGH acknowledge the computing time granted by LANCAD and CONACYT. The authors appreciate the facilities provided by the Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. JG and JA thank CONACYT for the financial support given through the project FC-2016/2412 and the scholarship 306248, respectively.

References

- Jeschke P, Nauen R (2008) Neonicotinoids—from zero to hero in insecticide chemistry. *Pest Manag Sci* 64(11):1084–1098
- Matsuda K, Shimomura M, Ihara M, Akamatsu M, Sattelle DB (2005) Neonicotinoids show selective and diverse actions on their nicotinic receptor targets: electrophysiology, molecular biology, and receptor modeling studies. *Biosci Biotechnol Biochem* 69: 1442–1452
- Tomizawa M, Casida JE (2005) Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of selective action. *Annu Rev Pharmacol Toxicol* 45:247–268

4. Ford KA, Casida JE (2006) Unique and common metabolites of thiamethoxam, clothianidin, and dinotefuran in mice. *Chem Res Toxicol* 19(11):1549–1556
5. Rodrigues KJA, Santana MB, Do Nascimento JLM, Picanco-Diniz DLW, Maués LAL, Santos SN, Ferreira VMM, Alfonso M, Duran R, Faro LRF (2010) Behavioral and biochemical effects of neonicotinoid thiamethoxam on the cholinergic system in rats. *Ecotoxicol Environ Saf* 73(1):101–107
6. Jeschke P, Nauen R, Schindler M, Elbert A (2011) Overview of the status and global strategy for neonicotinoids. *J Agric Food Chem* 59(7):2897–2908
7. Sheets LP, Li AA, Minnema GJ, Collier RH, Creek MR, Peffer RC (2016) A critical review of neonicotinoid insecticides for developmental neurotoxicity. *Crit Rev Toxicol* 46:153–190
8. Elbert A, Haas M, Springer B, Thielert W, Nauen R (2008) Applied aspects of neonicotinoid uses in crop protection. *Pest Manag Sci* 64:1099–1105
9. Armbrust KL, Peeler HB (2002) Effects of formulation on the run-off of imidacloprid from turf. *Pest Manag Sci* 58:702–706
10. Main AR, Headley JV, Peru KM, Michel NL, Cessna AJ, Morrissey CA (2014) Widespread use and frequent detection of neonicotinoid insecticides in wetlands of Canada's Prairie Provinces. *PLoS One* 9:e92821
11. Morrissey CA, Mineau P, Devries JH, Sanchez-Bayo F, Liess M, Cavallaro MC, Liber K (2015) Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: a review. *Environ Inter* 74:291–303
12. Haith DA (2010) Ecological risk assessment of pesticide runoff from grass surfaces. *Environ Sci Technol* 44:6496–6502
13. Starner K, Goh K (2012) Detections of the neonicotinoid insecticide imidacloprid in surface waters of three agricultural regions of California, USA, 2010–2011. *Bull Environ Contam Toxicol* 88:316–321
14. Van Dijk TC, Van Staalduinen MA, Van der Sluijs JP (2013) Macro-invertebrate decline in surface water polluted with imidacloprid. *PLoS One* 8:e62374
15. Lamers M, Anyusheva M, La N, Nguyen VV, Streck T (2011) Pesticide pollution in surface- and groundwater by paddy rice cultivation: a case study from northern Vietnam. *Clean: Soil Air Water* 39:356–361
16. Turabik M, Oturan N, Gözmen B, Oturan MA (2014) Efficient removal of insecticide “imidacloprid” from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Environ Sci Pollut Res* 21:8387–8397
17. Dell'Arciprete ML, Cobos CJ, Mártire DO, Furlong JP, Gonzalez MC (2011) Reaction kinetics and mechanisms of neonicotinoid pesticides with sulfate radicals. *New J Chem* 35:672–680
18. Dell'Arciprete ML, Soler JM, Santos-Juanes L, Arques A, Mártire DO, Furlong JP, Gonzalez MC (2012) Reactivity of neonicotinoid insecticides with carbonate radicals. *Water Res* 46:3479–3489
19. Marsh H, Rodríguez-Reinoso F (2006) *Activated carbon*. Elsevier, Oxford
20. Harris PJF, Liu Z, Suenaga K (2008) Imaging the atomic structure of activated carbon. *J Phys: Condens Matter* 20:362201
21. Baccar R, Sarrà M, Bouzid J, Feki M, Blázquez P (2012) Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem Eng J* 211–212:310–317
22. Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadi S (2009) Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res* 43:2419–2430
23. Voorhees JP, Anderson BS, Phillips BM, Tjeerdema RS (2017) Carbon treatment as a method to remove imidacloprid from agriculture runoff. *Bull Environ Contam Toxicol* 99:200–202
24. Daneshvar N, Aber S, Khani A, Khataee AR (2007) Study of imidacloprid removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system. *J Hazard Mater* 144:47–51
25. Hu JY, Aizawa T, Ookubo Y, Morita T, Magara Y (1998) Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon. *Water Res* 32(9):2593–2600
26. Urbain KY, Fodjo EK, Ardjouma D, Serge BY, Aimé ES, Bi GIM, Albert T (2017) Removal of imidacloprid using activated carbon produced from *Ricinodendron heudelotii* shells. *Bull Chem Soc Ethiop* 31(3):397–409
27. Zahoor M (2011) Effect of agitation speed on adsorption of imidacloprid on activated carbon. *J Chem Soc Pak* 33(3):305–312
28. Zahoor M, Mahramanlioglu M (2011) Adsorption of imidacloprid on powdered activated carbon and magnetic activated carbon. *Chem Biochem Eng Q* 25(1):55–63
29. Parr RG, Yang W (1989) *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University, New York
30. Lerf A, He H, Forster M, Klinowski J (1998) Structure of graphite oxide revisited. *J Phys Chem B* 102(23):4477–4482
31. Cai W, Piner RD, Stadermann FJ, Park S, Shaibat MA, Ishii Y, Yang D, Velamakanni A, An SJ, Stoller M, An J, Chen D, Ruoff RS (2008) Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. *Science* 321(5897):1815–1817
32. Schniepp HC, Li JL, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson DH, Prud'homme RK, Car R, Saville DA, Aksay IA (2006) Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B* 110(17):8535–8539
33. Pandey D, Reifemberger R, Piner R (2008) Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets. *Surf Sci* 602(9):1607–1613
34. Stewart JJP (2012) *MOPAC2012*. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs
35. Adamo C, Barone V (1999) Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J Chem Phys* 110:6158–6170
36. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 77:3865–3868
37. Tolmachev AM, Firsov DA, Kuznetsova TA, Anuchin KM (2009) DFT modeling of the adsorption of benzene, methanol, and ethanol molecules in activated carbon nanopores. *Prot Met Phys Chem Surf* 45(2):163–168
38. Huber SE, Probst M (2014) Modeling the intrusion of molecules into graphite: origin and shape of the barriers. *Int J Mass Spectrom* 365–366:248–254
39. Tolmachev AM, Anuchin KM, Fomenkov PE, Kryuchenkova NG, Firsov DA (2017) Modeling of methane adsorption on microporous active carbons and nanotubes using methods of molecular dynamics and quantum chemistry. *Prot Met Phys Chem Surf* 53(2):215–219
40. Tolmachev AM, Khondar GO, Kucherov AV, Matveenko AS, Fomkin AA (2013) Molecular nanostructures of alcohols adsorbed in micropores of active carbons. *Prot Met Phys Chem Surf* 49(2):158–165
41. Kim DY, Madríguez JML, Ha M, Kim JH, Yang DC, Baig C, Kim KS (2017) Size-dependent conformational change in halogen- π interaction: from benzene to graphene. *Chem Commun* 53:6140–6143
42. Ma J, Michaelides A, Alfè D, Schimka L, Kresse G, Wang E (2011) Adsorption and diffusion of water on graphene from first principles. *Phys Rev B* 84:033402
43. García-Hernández E, Flores-Moreno R, Vázquez-Mayagoitia A, Vargas R, Garza J (2017) Initial stage of the degradation of three

- common neonicotinoids: theoretical prediction of charge transfer sites. *New J Chem* 41(3):965–974
44. Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L (2011) Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J Comp Chem* 32:1456–1465
45. García JJ, Hernández-Esparza R, Vargas R, Tiznado W, Garza J (2019) Formation of small clusters of NaCl dihydrate in the gas phase. *New J Chem* 43:4342–4348
46. Cortés-Arriagada D, Sanhueza L, Santander-Nelli M (2013) Modeling the physisorption of bisphenol A on graphene and graphene oxide. *J Mol Model* 19:3569–3580
47. Boys SF, Bernardi F (1970) The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol Phys* 19(4):553–566
48. Valiev M, Bylaska EJ, Govind N, Kowalski K, Straatsma TP, Van Dam HJJ, Wang D, Nieplocha J, Apra E, Windus TL (2010) NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Comput Phys Commun* 181:1477–1489
49. Bader RFW (1994) Principle of stationary action and the definition of a proper open system. *Phys Rev B* 49:13348–13356
50. Johnson ER, Keinan S, Mori-Sanchez P, Contreras-García J, Cohen AJ, Yang W (2010) Revealing noncovalent interactions. *J Am Chem Soc* 132:6498–6506
51. Hernández-Esparza R, Mejía-Chica SM, Zapata-Escobar AD, Guevara-García A, Martínez-Melchor A, Hernández-Pérez JM, Vargas R, Garza J (2014) Grid-based algorithm to search critical points, in the electron density, accelerated by graphics processing units. *J Comput Chem* 35:2272–2278
52. Hernández-Esparza R, Vázquez-Mayagoitia A, Soriano-Agueda L-A, Vargas R, Garza J (2018) GPUs as boosters to analyze scalar and vector fields in quantum chemistry. *Int J Quantum Chem*. <https://doi.org/10.1002/qua.25671>
53. Koch U, Popelier PLA (1995) Characterization of C-H-O hydrogen bonds on the basis of the charge density. *J Phys Chem* 99:9747–9754
54. Navarrete-López AM, Garza J, Vargas R (2007) Relationship between the critical points found by the electron localization function and atoms in molecules approaches in adducts with hydrogen bonds. *J Phys Chem A* 111:11147–11152
55. Vargas R, Garza J, Dixon DA, Hay BP (2000) How strong is the C^α-H...OC hydrogen bond? *J Am Chem Soc* 122:4750–4755
56. Wellendorff J, Lundgaard KT, Møgelhøj A, Petzold V, Landis DD, Nørskov JK, Bligaard T, Jacobsen KW (2012) Density functionals for surface science: exchange-correlation model development with Bayesian error estimation. *Phys Rev B* 85:235149
57. Mortensen JJ, Hansen LB, Jacobsen KW (2005) Real-space grid implementation of the projector augmented wave method. *Phys Rev B* 71:035109
58. Enkovaara J, Rostgaard C, Mortensen JJ, Chen J, Dulak M, Ferrighi L, Gavnholt J, Glinsvad C, Haikola V, Hansen HA, Kristoffersen HH, Kuisma M, Larsen AH, Lehtovaara L, Ljungber M, Lopez-Acevedo O, Moses PG, Ojanen J, Olsen T, Petzold V, Romero NA, Stausholm-Møller J, Strange M, Tritsarlis GA, Vanin M, Walter M, Hammer B, Häkkinen H, Madsen GKH, Nieminen RM, Nørskov, Puska M, Rantala T, Schiøtz J, Thygesen KS, Jacobsen KW (2010) Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method. *J Phys: Condens Matter* 22: 253202
59. Bahn SR, Jacobsen KW (2002) An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code. *Comput Sci Eng* 4:56–66
60. Blöchl PE (1994) Projector augmented-wave method. *Phys Rev B* 50:17953
61. Blöchl PE, Först CJ, Schimpl J (2003) Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions. *Bull Mater Sci* 22:33–41

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.